

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 201170017 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2011.08.30

(22) Дата подачи заявки
2009.04.30

(51) Int. Cl. *C04B 41/87* (2006.01)
C04B 41/89 (2006.01)
C23C 18/12 (2006.01)
H01M 8/12 (2006.01)

(54) СПОСОБ ОСАЖДЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ПЛЕНОК

(31) 0810909.2; 0810989.4; 61/073,598;
0823668.9

(32) 2008.06.13; 2008.06.16; 2008.06.18;
2008.12.30

(33) GB; GB; US; GB

(86) PCT/GB2009/001103

(87) WO 2009/090419 2009.07.23

(88) 2009.10.15

(71) Заявитель:
СЕРЕС ИНТЕЛЛЕКТУАЛ
ПРОПЕРТИ КОМПАНИ ЛИМИТЕД
(GB)

(72) Изобретатель:
Боун Адам, Досон Ричард, Лиа Роберт
(GB)

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(57) Данное изобретение относится к способам осаждения керамических пленок на керамических или металлических поверхностях, в частности осаждения керамических пленок субмикронной толщины, таких как пленки стабилизированного диоксида циркония и легированного оксида церия, такого как оксид церия-гадолиния (CGO). Данное изобретение особенно применимо в производстве топливных элементов, функционирующих при высокой и средней промежуточной температуре, включая твердооксидные топливные элементы (SOFC) и также твердооксидные топливные элементы с поддержкой на металле для работы при средних температурах, функционирующие в интервале 450-650°C.

A1

201170017

201170017

A1

СПОСОБ ОСАЖДЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ПЛЕНОК

Данное изобретение относится к способам осаждения керамических пленок на керамических или металлических поверхностях, в частности, осаждения керамических пленок субмикронной толщины, таких как пленки стабилизированного диоксида циркония и легированного оксида церия, такого как оксид церия-гадолиния (CGO). Данное изобретение особенно применимо в производстве топливных элементов, функционирующих при высокой и средней промежуточной температуре, включая твердооксидные топливные элементы (SOFC) и также твердооксидные топливные элементы с поддержкой на металле для работы при средних температурах, функционирующие в интервале 450-650°C.

Топливные элементы, пакетные сборки топливных элементов, системные сборки пакетов топливных элементов и т.п. хорошо известны из предшествующего уровня техники и релевантное раскрытие представлено в WO 02/35628, WO 03/075382, WO 2004/089848, WO 2005/078843, WO 2006/079800, WO 2006/106334, WO 2007/085863, WO 2007/110587, WO 2008/001119, WO 2008/003976, WO 2008/015461, WO 2008/053213, WO 2008/104760 и WO 2008/132493, которые все включены в данное описание посредством ссылки во всей их полноте.

На протяжении ряда лет имело место стремление к снижению рабочей температуры твердооксидных топливных элементов (SOFC) от традиционной 800-1000°C до 600°C или ниже. Признано, что достижение этого требует применения набора материалов, отличающихся от тех, что традиционно используются для твердооксидных топливных элементов. В частности, это влечет за собой применение катодных материалов с увеличенной каталитической активностью и электролитных материалов с более высокой электропроводностью, обусловленной ионами кислорода, по сравнению с традиционным оксидом циркония, стабилизированным оксидом иттрия (YSZ), при функционировании в интервале 450-650°C. В настоящее время известно, что невозможно эффективное производство электролита топливных элементов на базе диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (YSZ), который

работает ниже 700°C .

Катодные материалы с улучшенными рабочими характеристиками обычно являются оксидами со структурой перовскита на базе оксида кобальта, такими как LSCF (лантан-стронциевый кобальтито-феррит), LSC (лантан-стронциевый кобальтит) и SSC (самарий-стронциевый кобальтит). Более электропроводные электролитные материалы являются обычно либо (i) оксидом церия, легированным редкоземельным элементом, таким как SDC (оксид церия, легированный самарием) и GDC (оксид церия, легированный гадолинием), либо (ii) материалами на базе галлата лантана, такими как LSGM (галлат лантана-стронция-магния).

Электропроводность диоксида циркония может также быть значительно улучшена легированием оксидом скандия, а не оксидом иттрия, хотя он и является более дорогостоящим материалом.

К сожалению, материалы с более высокими рабочими характеристиками при более низких температурах являются часто менее стабильными, чем традиционные высокотемпературные материалы. Конкретными проблемами, с которыми часто сталкиваются, являются следующие:

Высокофункциональные катодные материалы реагируют с диоксидом циркония с образованием цирконата стронция или лантана, который является очень плохим ионным проводником, приводя к ухудшению рабочих характеристик.

Галлат лантана-стронция-магния (LSGM) реагирует с оксидом никеля, который обычно находится в аноде.

Легированный оксид церия может быть частично восстановлен, когда открыт воздействию топливной атмосферы, создавая смешанную ионную/электронную проводимость. Это, в свою очередь, вызывает образование внутреннего короткого замыкания в элементе, снижая эффективность эксплуатации.

Легированный оксид церия и диоксид циркония могут реагировать, если подвергаются температурам более чем 1200°C , образуя плохо проводящую смешанную фазу.

Чтобы уменьшить эти нежелательные взаимодействия материалов, часто желательно иметь составной электролит, в котором электролит состоит из основного слоя и одного или

нескольких промежуточных слоев. Основной слой выполняет первичные функции, обеспечивая проводимость ионами кислорода от катода к аноду и предоставляя газонепроницаемый барьер, чтобы физически разделить реагенты. Промежуточный(е) слой(и) является(ются) тонкой(ими) пленкой(ами) другого электролитного материала, которая(ые) отделяют основной электролитный слой от одного или обоих электродов, предотвращая вредные взаимодействия. Типичные применения промежуточных слоев включают:

Промежуточный слой легированного оксида церия, расположенный между основным электролитным слоем из диоксида циркония и катодом из кобальтита, чтобы избежать образования цирконатов и улучшить каталитическую активность катода.

Промежуточный слой легированного оксида церия, расположенный между основным электролитом из галлата лантана-стронция-магния и анодом, чтобы избежать реакции с оксидом никеля, находящимся в аноде.

Известно, что производство тонкой (<1000 нм), однородной, непрерывной, непроницаемой пленки не является простым процессом для рентабельного производства топливных элементов. Качество материала, воспроизводимость и производственные издержки предполагают, что традиционные порошковые технологические методы, методы спекания и методы плазменного или вакуумного осаждения являются непривлекательными для крупномасштабного производства.

US 7261833 раскрывает способы получения водной суспензии кристаллического наноразмерного керамического электролитного материала и модификации суспензии добавлением грубых частиц керамического электролитного материала и по меньшей мере одной водорастворимой добавки, выбранной из связующего и поверхностно-активного вещества. Он также раскрывает осаждение этой суспензии на пористый анод твердооксидного топливного элемента, чтобы образовать слой толщиной 10-80 микрон, и последующее нагревание, чтобы образовать плотную пленку толщиной 5-40 микрон. Этот патент также раскрывает, без существенных подробностей, (столбец 10, строки 32-44), что тот

же самый процесс может быть использован для образования промежуточных слоев между анодом и электролитом, между катодом и электролитом и также между анодом и катодом и электролитом. Представлен пример (Пример 6, столбец 16) осаждения и высокотемпературного спекания трехслойной структуры из подложки LSM, промежуточного слоя из PSM и GDC (оксида церия, легированного гадолинием) и электролита из YSZ (оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия). Предпочтительный процесс осаждения включает осаждение толстых слоев диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, (YSZ) (толщиной 10- 80 микрон) посредством применения аэрозольной технологии и последующий обжиг при температурах в интервале 1250-1400°C. Этот режим обжига не подходит для крупномасштабного производства, в котором дополнительные стадии обжига и высокая температура существенно увеличивают время и затраты на процесс производства топливных элементов. Кроме того, обжиг при такой температуре не подходит для топливных элементов с поддержкой на металле, в которых такие высокие температуры могут вызвать быструю миграцию металлических компонентов и наращивание оксидного слоя, если используется атмосфера, включающая воздух. Эта публикация не раскрывает, каким образом тонкие слои материала промежуточного слоя (толщиной <1000 нм) на непроницаемых слоях, и также не раскрывает, каким образом обрабатывать такие слои до непроницаемого состояния при <1100°C.

ЕР 1202369 описывает твердооксидный топливный элемент с опорным анодом, в котором промежуточный слой из диоксида циркония, стабилизированного оксидом скандия, (ScSZ) размещен между металлокерамическим анодом на базе диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, (YSZ) или диоксида циркония, стабилизированного оксидом скандия, (ScSZ) и электролитом из диоксида циркония, стабилизированного оксидом скандия, (ScSZ), чтобы уменьшить сопротивление топливного элемента при пониженных рабочих температурах. Промежуточный слой является металлокерамической структурой, включающей катализатор и электролитный материал. Промежуточный слой осажден на

предварительно спеченном электроде, отлитом в виде ленты, и спечен. Данный пример раскрывает формирование промежуточного слоя трафаретной печатью с последующим спеканием при 1300°C . Этот режим обжига не подходит для крупномасштабного производства, в котором дополнительные стадии обжига и высокая температура существенно увеличивают время и затраты на процесс производства топливных элементов. Кроме того, обжиг при такой температуре не подходит для топливных элементов с поддержкой на металле, в которых такие высокие температуры могут вызвать быструю миграцию металлических компонентов и наращивание оксидного слоя, если используется атмосфера, включающая воздух. Патент не раскрывает, каким образом тонкий промежуточный слой (<1000 нм) может быть осажден поверх пористого электрода и обработан до непроницаемого слоя при менее чем 1100°C . Патент признает, что получение тонких герметичных (газонепроницаемых) слоев является существенным моментом, приводящим к увеличению толщины таких слоев.

WO02/17420 описывает применение барьерного слоя между анодом и электролитом твердооксидного топливного элемента, чтобы регулировать химические реакции между электролитом и анодом, и/или применение упрочняющего слоя между электролитом и катодом, чтобы увеличить сопротивление разрушению электролита. Этот патент устанавливает, что барьерный слой должен быть толщиной в интервале 1-30 микрон, при толщине менее 1 микрона он неэффективен вследствие неравномерности барьерного слоя, оставляющего участки электролита открытыми. Упрочняющий слой является многослойной структурой толщиной 5-15 микрон. Слои для топливного элемента являются отлитыми в виде ленты и взаимно прикатанными с применением хорошо известных методик каландрования ленты. Фиг. 5b показывает слой оксида церия между электролитом из диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, (YSZ) и анодом, при типичных анодах являющихся Ni-YSZ. Данная публикация не раскрывает температуру спекания для таких структур, хотя следовало бы ожидать, что температуры для такой обработки выше 1100°C и широко используются температуры выше 1250°C . Этот режим обжига не подходит для крупномасштабного

производства, в котором дополнительные стадии обжига и высокая температура существенно увеличивают время и затраты на процесс производства топливных элементов. Кроме того, обжиг при такой температуре не подходит для топливных элементов с поддержкой на металле, в которых такие высокие температуры могут вызвать быструю миграцию металлических компонентов и наращивание оксидного слоя, если используется атмосфера, включающая воздух. Патент не раскрывает, каким образом тонкий промежуточный слой (<1000 нм) может быть осажден на пористый электрод и обработан до образования непроницаемого слоя при менее чем 1100°C.

US6139985 описывает применение плотного непрерывного промежуточного слоя между электролитом и воздушным катодом твердооксидного топливного элемента, в котором промежуточный слой является плотным слоем оксида церия, выращенным в слое воздушного катода с образованием непрерывного слоя вокруг частиц воздушного электрода при применении процесса CVD. Этот процесс включает приготовление сложного материала, осаждение и обработку, чтобы достигнуть приемлемых результатов; поэтому он дорог и неприменим для крупномасштабного производства.

WO 96/29712 направлен на варисторы (неомические резисторы с переменным сопротивлением) и способы их изготовления, в частности, с применением оксида цинка. Эта публикация описывает осаждение золя-геля на основу с последующей стадией сушки и стадией обжига, на которой происходит кристаллизация. То есть эта публикация не делает предложений по осаждению дополнительных слоев раствора перед стадией обжига/кристаллизации.

Другие источники известных технических решений в данной области включают EP 1887843, JP 63293168 и JP 61261235.

Однако в различных источниках сообщается, что осаждение промежуточных слоев внутри электролита может быть затруднено, особенно посредством обычных процессов спекания. Это особенно относится к случаю, когда требуется, чтобы промежуточный слой был плотным, или когда имеется ограничение в отношении максимально допустимой температуры спекания. Такие ограничения применяются, если элемент поддерживается на металлической

основе (предпочтительно спекание при $<1100^{\circ}\text{C}$), или если делается попытка спекания легированного оксида церия и диоксида циркония вместе без образования непроводящей фазы (предпочтительно спекание при $<1200^{\circ}\text{C}$).

Соответственно, осаждение промежуточных слоев внутри электролита создает существенные проблемы, если желательно, чтобы промежуточный слой был плотным, если промежуточный слой должен образовать часть твердооксидного топливного элемента с поддержкой на металле, и когда легированный оксид церия и диоксид циркония должны быть спечены вместе. Эти проблемы являются еще более существенными, когда промежуточный слой должен быть сформирован внутри электролита твердооксидного топливного элемента с поддержкой на металле, функционирующего при средних температурах, при этом максимальная температура процесса изготовления составляет $<1100^{\circ}\text{C}$.

Данное изобретение стремится преодолеть эти недостатки предшествующего уровня техники. Поэтому, в соответствии с данным изобретением предоставлен способ осаждения по меньшей мере одного слоя металлооксидной кристаллической керамики на поверхности основы, данный способ содержит следующие стадии:

(i) осаждение раствора предшественника в виде растворимой соли металлооксидной кристаллической керамики на указанной поверхности указанной основы, чтобы образовать слой указанного раствора указанного предшественника в виде растворимой соли на указанной поверхности, указанная поверхность выбрана из группы, состоящей из: металлической поверхности и керамической поверхности;

(ii) сушка указанного раствора указанного предшественника в виде растворимой соли, чтобы образовать слой указанного предшественника в виде растворимой соли на указанной поверхности;

(iii) нагревание указанного предшественника в виде растворимой соли на указанной поверхности до температуры между 150 и 600°C , чтобы разложить соль и образовать слой из пленки металлического оксида на указанной поверхности;

(iv) повторение стадий (i)-(iii) по меньшей мере один

дополнительный раз, указанный раствор указанного предшественника в виде растворимой соли осаждается на указанной пленке металлического оксида, так что указанная пленка металлического оксида на указанной поверхности содержит несколько слоев металлического оксида; и

(v) обжиг указанной основы с указанной пленкой металлического оксида на указанной поверхности при температуре 500-1100°C, чтобы закристаллизовать указанную пленку металлического оксида в слой металлооксидной кристаллической керамики, связанный с указанной поверхностью указанной основы,

при этом каждая из стадий (ii), (iii) и (v) выполняется в воздушной атмосфере.

Предпочтительно, каждая из стадий (i)-(v) выполняется в воздушной атмосфере. Это весьма важно с коммерческой точки зрения и удобно, поскольку это устраняет необходимость в выполнении технологических стадий в герметизированном окружении или в газовом окружении с высокой степенью контроля при применении дорогостоящих атмосфер.

Под «раствором» имеется в виду истинный раствор, содержащий по меньшей мере одно вещество (растворенное вещество) в по меньшей мере одном другом веществе (растворителе), т.е. исключает присутствие твердых частиц и соответственно исключает жидкие коллоидные дисперсии, коллоидные растворы и механические суспензии.

Эксперименты, предпринятые авторами данного изобретения, показали, что присутствие любых твердых частиц в слое на стадии (i) генерирует точки напряжений, которые приводят к образованию трещин и, следовательно, к потере целостности слоя. Соответственно, авторы данного изобретения нашли, что желательно иметь процесс осаждения тонкого слоя, при котором сушка и обжиг происходят гомогенным образом. Осаждение гомогенного слоя делает возможными гомогенную сушку и обжиг с низким риском образования трещин. Слой, сформированный из золь-гелевой смеси или суспензии, содержащей твердые частицы, будет иметь тенденцию к сушке неравномерным образом и также к спеканию негомогенным образом, когда участки суспензии высыхают

быстрее, чем области вокруг частиц или геля, создавая механические напряжения при сушке и обжиге, что может привести к образованию трещин. Поэтому для образования слоя достаточной толщины необходимо осаждать несколько тонких слоев.

Кроме того, следует заметить, что способ по WO 96/29712 недвусмысленно исключает способ по данному изобретению, поскольку золь-гель переходит непосредственно в кристаллическую форму при температуре обжига и не обладает промежуточной формой стадии (iii) данного изобретения. Соответственно, чтобы образовать слой, не содержащий трещин, необходимо выполнять осаждение и обжиг несколько раз. Это увеличивает время производства и затраты, и если обжиг выполняется на воздухе с применением металлической основы, также увеличивает число раз, когда металлическая основа открыта для воздействия условий роста оксидного слоя и незащищена от миграции металлических ионов из слоя металла или оксида в слои электрода и электролита топливного элемента - оба эти явления нежелательны, в частности, для производства, функционирования и долговечности топливных элементов.

WO 96/29712 также показывает, что нанесение покрытия методом центрифугирования, применяемое для золя, неизбежно приводит к неравномерному распределению частиц, означая, в свою очередь, что металлооксидная кристаллическая керамика является неравномерной и неомогенной на протяжении поверхности основы, создавая дополнительный риск механического повреждения и неравномерные/субоптимальные характеристики конечного продукта в процессе эксплуатации. Применение золь также ограничивает плотность металлооксидной кристаллической керамики, которая может быть достигнута, ограничивая, в свою очередь, характеристики в процессе эксплуатации, поскольку в случае электролитных слоев топливного элемента и устройства с сепарацией воздуха высокая плотность предпочтительна для того, чтобы (i) электрически изолировать электроды один от другого и предотвратить короткое замыкание и (ii) гарантировать, что они являются газонепроницаемыми.

Как будет указано, способ по данному изобретению

предоставляет возможность осаждения слоя металлооксидной кристаллической керамики и, тем самым, изготовление твердооксидных топливных элементов без потребности в неэкономичных, неудобных или непрактичных условиях обработки, таких как высокий вакуум или температуры, превышающие 1100°C . Это позволяет использовать такие основы, как основы из нержавеющей стали, такой как ферритная нержавеющая сталь.

Предпочтительно максимальная температура стадии обжига (v) не превышает 1000°C . При температурах процесса выше 1000°C , происходит более быстрое окисление стали, и имеет место миграция летучих металлических компонентов, в частности, хрома, который часто обнаруживается, например, в нержавеющей стали, такой как ферритная нержавеющая сталь, в типичные материалы катода и/или электролита и/или анода, приводя, как известно, к ухудшению рабочих характеристик топливного элемента.

Кроме того, следует отдавать себе отчет, что в вариантах осуществления предшествующего уровня техники (например, в WO 02/17420) в составной структуре электролита диоксид циркония/оксид церия слой диоксида циркония размещен между оксидом церия и анодом, т.е. в соприкосновении с анодом. Это имеет определенные теоретические преимущества, заключающиеся в том, что предоставляемый слой диоксида циркония является газонепроницаемым, устраняется восстановление слоя оксида церия-гадолиния (CGO) выше, и, тем самым, удастся полностью избежать проблемы со смешанной электропроводностью. Однако такие варианты осуществления известного уровня техники обладают значительными недостатками, которые данное изобретение стремится устранить, а именно:

При низких ($<600^{\circ}\text{C}$) рабочих температурах твердооксидных топливных элементов (SOFC) каталитическая активность анода вероятно будет понижена на поверхности раздела анод-электролит вследствие применения для электролита диоксида циркония, который имеет гораздо более низкую ионную электропроводность, чем легированный оксид церия.

Трудно реализовать такие варианты осуществления без совместного спекания диоксида циркония и оксида церия-гадолиния

(CGO) при температуре, при которой будут происходить вредные взаимодействия материалов, и вышеуказанной максимальной температуре обработки для твердооксидных топливных элементов (SOFC) с поддержкой на металле.

Соответственно, предпочтительно способ по данному изобретению является способом осаждения промежуточного слоя электролита топливного элемента или устройства с сепарацией воздуха, поверхность является поверхностью электролита, и способ дополнительно содержит стадии осаждения по меньшей мере одного дополнительного слоя на по меньшей мере одном слое металлооксидной кристаллической керамики и осаждения электродного слоя на по меньшей мере одном дополнительном слое, так что по меньшей мере один слой металлооксидной кристаллической керамики не соприкасается с электродным слоем. Более предпочтительно, электродным слоем является катодный слой.

Также следует заметить, что в противоположность предшествующему уровню техники, способ по данному изобретению не может быть использован для формирования слоя непосредственно на основе пористого электрода, когда проницаемость пор электрода привела бы к просачиванию раствора стадии (i) (раствора растворимой соли предшественника металлооксидной кристаллической керамики) в пористую структуру, а не к формированию непрерывного слоя на его поверхности, который мог бы затем стать непроницаемым слоем.

Соответственно, данное изобретение особенно применимо для осаждения металлооксидных кристаллических слоев на поверхности предварительно сформированных, непроницаемых керамических слоев и на поверхности непроницаемых металлических поверхностей, таких как металл или сталь, например, основы в виде фольги из ферритной нержавеющей стали.

Данное изобретение особенно применимо к конструкциям топливных элементов с поддержкой на металле, функционирующих при средних температурах, таких как те, что раскрыты в GB2368450 и GB2434691.

Более конкретно, данное изобретение применимо в

изготовлении промежуточного слоя стабилизированного диоксида циркония, осажденного в основном электролите из легированного оксида церия топливного элемента, чтобы изолировать в отношении электронной проводимости электроды топливного элемента один от другого и предотвратить внутреннее короткое замыкание.

Предпочтительно, поверхность основы перед осаждением по меньшей мере одного слоя металлооксидной кристаллической керамики является в основном плоской или непрерывно ровной. Предпочтительно, поверхность основы является в основном непроницаемой, т.е. является непористой и непроницаемой для жидкостей. Предпочтительно, основа способна к противостоянию быстрому термическому циклированию.

Соответственно, способ по данному изобретению особенно хорошо подходит для осаждения слоев металлооксидной кристаллической керамики в качестве части твердооксидных топливных элементов (SOFC), более предпочтительно низко- или среднетемпературных твердооксидных топливных элементов. В частности, способ по данному изобретению хорошо подходит для осаждения слоев металлооксидной кристаллической керамики в качестве части твердооксидных топливных элементов (SOFC) с поддержкой на металле, более предпочтительно низко- и среднетемпературных твердооксидных топливных элементов (SOFC) с поддержкой на металле, в которых присущая прочность металлической основы (предпочтительно фольги, изготовленной из нержавеющей стали, такой как ферритная нержавеющая сталь, и, более предпочтительно, фольги с перфорированной областью, окруженной неперфорированной областью) обеспечивает возможность быстрого термического циклирования, в то время как накладываются ограничения на максимальную температуру обработки, которые находятся в пределах параметров данного изобретения.

Соответственно, поверхность является предпочтительно электролитным слоем, более предпочтительно электролитным слоем, выполненным из электролитного материала со смешанной ионной и электронной проводимостью, более предпочтительно электролитного слоя из оксида церия-гадолиния (CGO). Другие предпочтительные

керамические поверхности, на которые происходит осаждение, включают диоксид циркония, стабилизированный оксидом скандия, (ScSZ) и диоксид циркония, стабилизированный совместно оксидом скандия и оксидом иттрия, (ScYSZ).

Предпочтительно, слой металлооксидной кристаллической керамики является плотным слоем. Предпочтительно, слой металлооксидной кристаллической керамики имеет плотность по меньшей мере 90% (т.е. по меньшей мере 90% от его теоретической плотности). Более предпочтительно он имеет плотность по меньшей мере 91, 92 или 93%. Наиболее предпочтительно он имеет плотность по меньшей мере 93%. Слой металлооксидной кристаллической керамики является предпочтительно газонепроницаемым. Это особенно важно для применения данного изобретения в производстве электролитов топливных элементов, в которых осажденный слой металлооксидной кристаллической керамики может содержать диоксид циркония, и в которых желательно, чтобы промежуточный слой был ионопроницаемым, электрически изолирующим и газонепроницаемым, чтобы предотвратить внутреннее короткое замыкание.

Желательно, чтобы растворимая соль предшественника, когда она осаждена на поверхность, распределялась и высыхала в виде непрерывной однородной пленки. Предпочтительно, раствор растворимой соли предшественника металлооксидной кристаллической керамики осаждается на поверхность методом, выбранным из группы, состоящей из нанесения распылением, окунания, краскоструйной печати и центрифугирования. Примерами методов нанесения распылением являются распыление с применением воздуха и распыление с применением газа.

Предпочтительно, предшественник в виде растворимой соли растворен в растворителе с низким поверхностным натяжением. Предпочтительные растворители включают метанол, этанол, пропанол, метоксипропанол (также известный как 1-метокси-2-пропанол, PGME, 1-метоксипропан-2-ол, метиловый эфир пропиленгликоля), ацетон и бутилкарбитол. При выборе растворителей для предшественника в виде растворимой соли, факторы, которые должны быть приняты во внимание, включают

растворимость предшественника в растворителе, скорость сушки и то, насколько легко слой предшественника в виде растворимой соли на поверхности будет выравниваться вследствие эффектов поверхностного натяжения. Подходящие растворители будут очевидны обычному специалисту в данной области техники.

Как подробно описано выше, предшественник в виде растворимой соли должен разлагаться, когда нагрет, чтобы образовать металлооксидную пленку. Подходящие соли включают, однако не ограничиваются ими, нитраты и металлоорганические соли. Металлоорганические соли являются особенно предпочтительными, поскольку они обычно формируют хорошую пленку. Предпочтительной солью является ацетилацетонат.

Заявителем было найдено, что однородная пленка может быть осаждена на поверхности посредством включения высокомолекулярного органического соединения, такого как полиэтиленгликоль (PEG), в предшественник в виде растворимой соли.

Например, для осаждения (i) пленки диоксида циркония, стабилизированного оксидом скандия, (ScSZ) или (ii) пленки диоксида циркония, стабилизированного совместно оксидом скандия и оксидом иттрия, (ScYSZ), подходящие предшественники в виде растворимой соли включают (соответственно) (i) ацетилацетонат циркония и нитрат скандия и (ii) ацетилацетонат циркония, нитрат скандия и нитрат иттрия. Для осаждения пленки из оксида церия и оксида гадолиния (CGO) подходящие предшественники в виде растворимой соли включают ацетилацетонат церия и нитрат гадолиния. Подходящим растворителем для таких предшественников в виде растворимой соли является смесь этанола и метоксипропанола.

Как следует заметить, металлооксидная пленка и результирующий слой металлооксидной кристаллической керамики не требуется формировать из единственного оксида металла и поэтому предшественник в виде растворимой соли может содержать несколько растворимых солей нескольких металлов.

Предпочтительно, используемым методом осаждения является осаждение с тонким распылением, более предпочтительно,

осаждение с тонким распылением воздухом. Предпочтительно, распыление выполняется с применением звукового распылителя или ультразвукового распылителя. Предпочтительно, стадия осаждения (i) выполняется в виде единственного прохода при нанесении распылением. Предпочтительно, стадия осаждения (i) выполняется при температуре 10-100°C, более предпочтительно 15-50°C, еще более предпочтительно при комнатной температуре. Предпочтительно, температура является температурой поверхности основы, т.е. стадия осаждения (i) выполняется при поверхности основы (или металлооксидной пленки, соответственно), имеющей температуру 10-100°C, более предпочтительно 15-50°C, еще более предпочтительно при комнатной температуре.

Соответственно, при нанесения распылением раствора предшественника в виде растворимой соли условия распыления предпочтительно оптимизированы, чтобы минимизировать тенденцию раствора, напыленного на поверхность (или металлооксидную пленку), к объединению в капли. Это может быть достигнуто предпочтительным осаждением с применением тонкого распыления в один проход и обеспечением того, что осаждено достаточно жидкости, чтобы сформировать однородную, когерентную пленку. При применении тонкого распыления воздухом уменьшение используемого воздуха способствует формированию осажденного слоя. Дополнительное применение звукового распылителя или ультразвукового распылителя дополнительно способствует процессу воздушного осаждения, обеспечивая получение хорошей, однородной и когерентной осажденной пленки. Обычно нет необходимости в нагревании основы, и температуры основы от 15 до 50°C достаточно для получения когерентной, однородной пленки.

Предпочтительно, слою предшественника в виде растворимой соли, осажденному на поверхность (или металлооксидную пленку), предоставляется возможность выравнивания до гомогенной толщины перед стадией сушки (ii). Соответственно, способ может дополнительно содержать перед стадией (ii) стадию предоставления указанному раствору, осажденному на указанной поверхности, возможности выстаивания в течение периода по меньшей мере 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55 или 60

секунд. Это период выдержки после осаждения предпочтительно выполняется на воздухе при нормальных атмосферных условиях при комнатной температуре, более предпочтительно при температуре 15-50°C. Во время этого периода выдержки пленка обычно начинает высыхать.

Стадия сушки важна, поскольку неправильные условия сушки или нагревания могут приводить к неравномерной толщине слоя предшественника в виде растворимой соли (после стадии сушки) и неоднородному слою металлооксидной пленки на поверхности (или металлооксидной пленке). Чем более неоднородным является этот слой предшественника в виде растворимой соли после сушки или металлооксидная пленка после нагревания, тем более вероятно образование в них трещин, особенно в наиболее толстых местах.

Авторы данного изобретения нашли, что, в частности, технически важным является контроль температуры во время стадий осаждения, особенно повторных стадий осаждения, - осаждение слоя раствора предшественника в виде растворимой соли сразу же после завершения стадии нагревания (iii) при температуре поверхности основы/металлооксидной пленки выше 100°C приводит к быстрой сушке раствора и формированию слоя предшественника в виде растворимой соли, имеющего неравномерную толщину, что, в свою очередь, приводит к увеличенному образованию трещин и механических дефектов в результирующем слое металлооксидной кристаллической керамики и уменьшенному сроку службы продукта.

Предпочтительно, по меньшей мере 90% растворителя в осажденном растворе предшественника в виде растворимой соли удаляется к концу стадии сушки (ii).

Типичным условием для стадии сушки (ii) является температура 15-50°C, более типично комнатная температура.

При определенных условиях (например, когда используются определенные виды растворителя или при определенных атмосферных условиях) может потребоваться дополнительное нагревание во время стадии сушки (ii), чтобы достичь испарения >90% растворителя. Например, во время стадии сушки раствор предшественника в виде растворимой соли может быть нагрет до примерно 100°C в течение периода времени, достаточного для

достижения испарения $>90\%$ растворителя.

Стадия сушки удаляет достаточное количество растворителя (обычно $>90\%$), чтобы образовать стабильную, когерентную, однородную пленку для последующей обработки.

Стадия нагревания предшественника в виде растворимой соли на поверхности, чтобы разложить его и сформировать металлооксидную пленку предпочтительно включает нагревание предшественника в виде растворимой соли до температуры $150-600^\circ\text{C}$, более предпочтительно до примерно 550°C .

Стадия нагревания предшественника в виде растворимой соли на поверхности до $150-600^\circ\text{C}$ может приводить к тому, что начинает происходить кристаллизация. Соответственно, металлооксидная пленка может поэтому рассматриваться как полукристаллическая металлооксидная пленка. Однако кристаллизации является неполной в конце стадии нагревания (iii), и все еще требуется стадия обжига (v).

Предпочтительно, нагревание выполняется посредством применения теплового источника для быстрого нагревания, такого как инфракрасный тепловой источник. Это может сделать возможным равномерное и удобное нагревание, достигаемое менее чем за пять минут, предпочтительно менее чем за четыре, три, две или одну минуту. Более предпочтительно, стадия нагревания (iii) выполняется в течение менее чем 60 секунд. Это быстрое нагревание предоставляет возможность быстрого пропуска элементов во время производственного процесса.

Максимальная толщина слоя, которая может быть достигнута за цикл осаждения, сушки и нагревания, зависит от предотвращения образования трещин во время сушки или разложения (нагревания).

Предпочтительно, каждый слой металлооксидной пленки имеет толщину $10-999$ нм, более предпочтительно $25-250$ нм, более предпочтительно $50-200$ нм, более предпочтительно $75-150$ нм, более предпочтительно $100-150$ нм.

Стадии (i)-(iii) повторяются, чтобы образовать несколько слоев металлооксидной пленки на поверхности. Предпочтительно, после стадии нагревания (iii) и перед повторением стадии

осаждения (i), основу и металлооксидную пленку охлаждают ниже температуры разложения, используемой на стадии нагревания (iii), более предпочтительно до $<100^{\circ}\text{C}$, более предпочтительно до $<50^{\circ}\text{C}$. На предприятии для крупномасштабного производства быстрое охлаждение может быть достигнуто размещением покрытой основы (например, металлической фольги) на холодной поверхности, такой как металлическая пластина, охлаждаемая водой, где может происходить быстрый перенос тепла от основы со сравнительно низкой теплоемкостью к более холодной металлической охлаждающей пластине со сравнительно большой теплоемкостью. Другие механизмы охлаждения будут очевидны специалистам в данной области техники. В простом процессе возможно охлаждение элемента на воздухе перед следующей стадией обработки.

Разные предшественники в виде растворимой соли могут быть использованы на каждой повторной стадии (iv), приводя, тем самым, к образованию слоистой структуры внутри металлооксидной кристаллической керамики. Соответственно, например, предшественники в виде растворимой соли, выбранные из группы, состоящей из ацетилацетоната циркония, нитрата скандия и нитрата иттрия, могут быть использованы на стадиях (i)-(iii), и при повторении стадий (i)-(iii) предшественники в виде растворимой соли могут быть выбраны из группы, состоящей из ацетилацетоната церия и нитрата гадолиния. Соответственно, слой металлооксидной кристаллической керамики, образованный на стадии (v) будет ламинарным, состоящим из первой кристаллической керамической пленки из диоксида циркония, стабилизированного совместно оксидом скандия и оксидом иттрия, (ScYSZ) и второй кристаллической керамической пленки из оксида церия-гадолиния (CGO).

Как сушка, так и разложение (стадия нагревания (iii)) приводят к значительной усадке слоя предшественника в виде растворимой соли. Если слой достаточно тонок, то усадочные напряжения, которые возникают вследствие сушки и/или разложения, не приводят к образованию трещин или механическому повреждению, и формируется плотная бездефектная металлооксидная

пленка. Однако, если слой слишком толстый, тогда усадочные напряжения могут привести к образованию трещин или даже к расслаиванию и, тем самым, к повреждению результирующего слоя металлооксидной кристаллической керамики.

Дополнительная усадка происходит при кристаллизации, и максимальная толщина металлооксидной пленки, которая может быть осаждена и разложена перед кристаллизацией, является такой, которая требуется, чтобы избежать образования трещин при кристаллизации. Толщина металлооксидной пленки определяется числом последовательных осадений и разложений, выполняемых перед кристаллизацией, и толщина каждого из этих слоев ограничивается, как описано выше.

Фактический максимум, допустимый для толщины металлооксидной пленки перед кристаллизацией будет определяться такими факторами как осаждаемый материал и степень его усадки при кристаллизации, уровень остаточного материала, такого как углерод, остающийся после процесса разложения, и равномерность осажденного слоя.

Предпочтительно, после завершения стадий (i)-(iv) металлооксидная пленка имеет толщину в интервале 100-999 нм, более предпочтительно 400-600 нм.

Предпочтительно, слой металлооксидной кристаллической керамики имеет толщину 100-999 нм, более предпочтительно 200-800 нм, более предпочтительно 250-700 нм, более предпочтительно 400-600 нм.

Предпочтительно, на стадии обжига (v) металлооксидная пленка является в основном полностью кристаллической, более предпочтительно полностью кристаллической, в слое металлооксидной кристаллической керамики.

Предпочтительно, слой металлооксидной кристаллической керамики является непроницаемым. Предпочтительно, слой металлооксидной кристаллической керамики является непрерывным, т.е. не является потрескавшимся, пористым, перфорированным, проницаемым или имеющим иные механические нарушения.

Если желательно предоставление более толстого слоя металлооксидной кристаллической керамики, то возможно

повторение стадий (i)-(v), при этом поверхность является слоем металлооксидной кристаллической керамики, сформированным перед этим. Однако обычно желательно избегать дополнительных стадий спекания, чтобы не допустить ненужную миграцию металлических ионов из основы в электролит и/или электроды топливного элемента и также избежать наращивания излишнего оксидного слоя на основе.

Соответственно, способ может дополнительно содержать следующую стадию:

(vi) повторение по меньшей мере один раз стадий (i)-(v), при поверхности, являющейся слоем металлооксидной кристаллической керамики, ранее сформированным на стадии (v).

Соответственно, возможно иметь промежуточную кристаллизацию и последующее осаждение дополнительных слоев поверх закристаллизованного слоя для дополнительного увеличения общей толщины слоя.

В случае использования стадии (vi), каждое повторение стадий (i)-(v) не нуждается в выполнении с применением таких же условий, что и при предшествующем повторении. Соответственно, могут быть использованы разные растворы предшественника в виде растворимой соли одной и той же или разных металлооксидных кристаллических керамик. Стадия (iv) может быть или может не быть включена в повторение (v), и если она включена, то стадии (i)-(iii) могут быть повторены разное число раз.

Соответственно, также как получение последовательности слоев одной и той же металлооксидной кристаллической керамики посредством повторения стадий (i)-(v) желательное число раз (продукта, который может быть обработан в качестве слоя единственного материала), возможно, кроме того, формирование нескольких дискретных слоев металлооксидной кристаллической керамики на поверхности одного слоя поверх другого, каждый слой металлооксидной кристаллической керамики отличается от первоначально образованного слоя металлооксидной кристаллической керамики.

Это может быть особенно применимо, когда способ по данному изобретению используется в получении промежуточных слоев

электролита, более конкретно в производстве низко- и среднетемпературных твердооксидных топливных элементов (SOFC) с поддержкой на металле. Соответственно, например, данное изобретение может быть использовано в производстве электролитных слоев со смешанной ионной и электронной проводимостью.

Соответственно, способ по данному изобретению предпочтительно является способом формирования по меньшей мере одного слоя электролита топливного элемента. Более предпочтительно, он является способом формирования по меньшей мере одного слоя электролита топливного элемента, выбранного из группы, состоящей из твердооксидных топливных элементов (SOFC), IT-SOFC и IT-SOFC с поддержкой на металле.

Например (и как подробно описано выше), внутри структуры анодный-электролитный-катодный слой твердооксидного топливного элемента может быть весьма желательно предоставление электроизолирующего слоя с ионной проводимостью внутри электролитного слоя со смешанной ионной и электронной проводимостью. Соответственно, промежуточный слой в виде газонепроницаемого, ионопроницаемого, электроизолирующего слоя металлооксидной кристаллической керамики может быть осажден поверх основного слоя из оксида церия-гадолиния (CGO) (слоя металлооксидной кристаллической керамики), и дополнительный слой из оксида церия-гадолиния (CGO) осажден поверх промежуточного слоя.

Соответственно, способ по данному изобретению может содержать стадию (vi), как подробно описано выше, при этом:

в первой группе стадий (i)-(v) предшественник в виде растворимой соли выбран из по меньшей мере одного из группы, состоящей из ацетилацетоната циркония, нитрата скандия и нитрата иттрия; и

во второй группе стадий (i)-(v) предшественник в виде растворимой соли выбран из по меньшей мере одного из группы, состоящей из ацетилацетоната церия и нитрата гадолиния.

Специалистам в данной области техники будет очевидно, что способ по данному изобретению равным образом применим к ряду

электролитных легированных материалов, и, соответственно, ссыла на конкретные электролитные материалы, такие как диоксид циркония, стабилизированный совместно оксидом скандия и оксидом иттрия, (ScYSZ), применима равным образом ко всему семейству электролитных материалов, таких как диоксид циркония, стабилизированный оксидом скандия (ScSZ), диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия, (YSZ), диоксид циркония, стабилизированный совместно оксидом скандия и оксидом церия, (ScCeSZ) и любой другой легированный стабилизированный диоксид циркония, известный в данной области техники. Аналогичным образом все упоминания о CGO/GDC (оксиде церия-гадолиния/оксиде церия, легированном оксидом гадолиния; оба термина являются взаимозаменяемыми) применимы равным образом ко всем системам оксида церия, легированного оксидом редкоземельного элемента, таким как SDC (оксид церия, легированный оксидом самария), PDC (оксид церия, легированный празеодимом) и совместно легированные системы, такие как SGDC (оксид церия, легированный оксидом самария и оксидом гадолиния). Кроме того, способ по данному изобретению равным образом применим ко всему интервалу концентраций легирующих примесей, известным в данной области техники, таким как CGO10, CGO20, 8ScSZ и 10Sc1YSZ.

Соответственно, металлооксидная кристаллическая керамика предпочтительно является легированным стабилизированным диоксидом циркония или оксидом церия, легированным оксидом редкоземельного элемента. Предпочтительно, металлооксидная кристаллическая керамика является выбранной из группы, состоящей из диоксида циркония, стабилизированного оксидом скандия, (ScSZ), диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, (YSZ)), диоксида циркония, стабилизированного совместно оксидом скандия и оксидом церия, (ScCeSZ), диоксида циркония, стабилизированного совместно оксидом скандия и оксидом иттрия, (ScYSZ), оксида церия, легированного самарием, (SDC), оксида церия, легированного гадолинием, (GDC), оксида церия, легированного празеодимом, (PDC), и оксида церия, легированного оксидом самария и оксидом гадолиния, (SGDC).

Например, способ по данному изобретению может быть

использован для первоначального осаждения слоя диоксида циркония, стабилизированного совместно оксидом скандия и оксидом иттрия, (ScYSZ) или диоксида циркония, стабилизированного оксидом скандия, (ScSZ) в качестве слоя металлооксидной кристаллической керамики на электролитный материал из оксида церия-гадолиния (CGO) и последующего осаждения слоя металлооксидной кристаллической керамики из оксида церия-гадолиния (CGO) поверх первоначально осажденного слоя диоксида циркония, стабилизированного совместно оксидом скандия и оксидом иттрия, (ScYSZ) или диоксида циркония, стабилизированного оксидом скандия, (ScSZ). Соответственно, может быть сформирован электролит, имеющий структуру CGO-ScYSZ-CGO или CGO-ScSZ-CGO.

Соответственно, способ по данному изобретению может быть применен в производстве топливного элемента, имеющего слоистую структуру анод - первый электролитный слой - осажденный промежуточный электролитный слой - второй осажденный электролитный слой - катод, например, анод-CGO-ScYSZ-CGO-катод или анод-CGO-ScSZ-CGO-катод.

Как подробно описано выше, данное изобретение особенно применимо при осаждении (предпочтительно тонкого) слоя диоксида циркония на базовый слой (поверхность) легированного оксида церия, при (предпочтительно тонком) легированном оксиде церия, покрывающем слой диоксида циркония. В других вариантах осуществления слой легированного оксида церия (предпочтительно тонкий слой легированного оксида церия) может быть осажден на базовый слой (поверхность) диоксида циркония. В таких вариантах осуществления отсутствует безусловное требование в отношении последующего слоя металлооксидной кристаллической керамики (такого как тонкий слой диоксида циркония), подлежащего осаждению поверх слоя легированного оксида церия.

Соответственно, может быть сформирован электролит, имеющий структуру ScYSZ-CGO, ScSZ-CGO. Соответственно, способ по данному изобретению может быть применен в производстве топливного элемента, имеющего слоистую структуру анод - электролит - первый осажденный промежуточный электролитный слой

- катод, например, анод-ScYSZ-CGO-катод или анод-ScSZ-CGO-катод. Этот тип структуры возможен, когда температура обработки прилегающих слоев легированного оксида церия и слоев диоксида циркония никогда не превышает 1200°C или более предпочтительно никогда не превышает 1100°C .

В другом варианте осуществления может быть сформирован электролит, имеющий структуру CGO-ScYSZ или CGO-ScSZ. Соответственно, способ по данному изобретению может быть применен в производстве топливного элемента, имеющего слоистую структуру анод - электролит - первый осажденный промежуточный электролитный слой - катод, например, анод-CGO-ScYSZ или анод-CGO-ScSZ. Типичные катоды включают LSCF и LSC и LSM. Этот тип структуры возможен, когда температура обработки смежных слоев легированного оксида церия и слоев диоксида циркония никогда не превышает 1200°C или более предпочтительно никогда не превышает 1100°C ; и температура обработки смежных слоев катода и диоксида циркония никогда не превышает 1100°C , или более предпочтительно никогда не превышает 1000°C .

В других вариантах осуществления толщина слоя металлооксидной кристаллической керамики изменяется ступенчатым образом на протяжении поверхности. Это особенно применимо, когда способ по данному изобретению используется в производстве топливных элементов, поскольку расположение слоя металлооксидной кристаллической керамики может варьироваться, чтобы дополнительно улучшить его эффективность в процессе эксплуатации, особенно посредством варьирования расположения/толщины слоя металлооксидной кристаллической керамики для того, чтобы улучшить рабочие характеристики низкотемпературного элемента без допущения чрезмерной электронной утечки. Это достигается варьированием толщины/расположения слоя металлооксидной кристаллической керамики в соответствии с путем протекания газа в процессе эксплуатации и температурным профилем топливного элемента.

Более подробно, функционирующий пакет топливного элемента будет иметь градиент рабочей температуры электролита, созданный разностью температур вдоль пути протекания газа элемента,

составляющий типично $50-150^{\circ}\text{C}$. Это является необходимым, поскольку тепло, генерированное во время функционирования пакета топливного элемента, рассеивается посредством сочетания воздушного охлаждения и возможного внутреннего парового риформинга части подаваемого углеводородного топлива.

Для того, чтобы удалить тепло из топливных элементов, воздух подается к катодной стороне пакета при расходе, в значительной степени превышающем ту его величину, которая требуется для подачи кислорода для реакции топливного элемента. Избыточный воздух используется для удаления тепла. Однако подача значительного количества воздуха для охлаждения пакета имеет по существу отрицательную сторону в отношении эффективности системы, поскольку потенциально значительная процентная доля электрического выхода пакета может быть потреблена для привода вентилятора, требующегося для снабжения системы воздухом. Поэтому желательно минимизировать количество требующегося воздуха.

Однако, при условии, что тепло, подлежащее рассеиванию, является постоянным, чем меньше массовый расход подаваемого охлаждающего воздуха, тем больше требуется увеличение температуры воздуха. Максимальная рабочая температура пакета топливного элемента обычно ограничивается необходимостью минимизировать потенциальные проблемы деградации, которые имеют тенденцию к ухудшению при возрастании температуры. В пакете топливного элемента, абсолютный максимум допустимой рабочей температуры которого составляет примерно 650°C , это имеет следствием значительный интервал рабочих температур элемента, при увеличении температуры вдоль пути протекания охлаждающего воздуха.

Хорошо известно, что внутреннее сопротивление твердооксидных топливных элементов (SOFC) увеличивается экспоненциально с уменьшением температуры. Это в значительной степени обусловлено тем, что ионная проводимость электролита уменьшается экспоненциально с уменьшением температуры, и электрическое перенапряжение электродов, особенно катода, возрастает экспоненциально. Кроме того, ионная проводимость

диоксида циркония уменьшается примерно на порядок величины между 600°C и 500°C . Соответственно, при 600°C дополнительное сопротивление электролита от барьерного слоя оксида циркония, стабилизированного совместно оксидом скандия и оксидом иттрия, (ScYSZ) или диоксида циркония, стабилизированного оксидом скандия, (ScSZ) (слоя металлооксидной кристаллической керамики) является несущественным, однако при 500°C оно является значительной долей общего сопротивления элемента. Соответственно, весьма желательно минимизировать сопротивление топливного элемента при более низких рабочих температурах.

Также хорошо известно, что электронная проводимость легированного оксида церия в условиях топливного элемента увеличивается экспоненциально при повышении температура, и, соответственно, проблема с внутренним коротким замыканием гораздо хуже при 600°C , чем при 500°C . Поэтому желательно иметь пониженную электронную утечку в электролите при повышенных температурах.

Электрически изолирующий слой, такой как слой металлооксидной кристаллической керамики, такой как слой диоксида циркония, такой как слой диоксида циркония, стабилизированного совместно оксидом скандия и оксидом иттрия, может поэтому быть тонким на конце элемента, предположительно имеющим более низкую рабочую температуру в процессе эксплуатации (в некоторых вариантах осуществления может отсутствовать электроизолирующий слой на конце элемента, который будет иметь более низкую рабочую температуру в процессе эксплуатации), например, примерно 500°C , чтобы минимизировать дополнительное сопротивление элемента при эксплуатации и улучшить удельная мощность в процессе эксплуатации. Слой металлооксидной кристаллической керамики затем делается толще ступенчатым образом на протяжении поверхности к концу элемента, который будет иметь более высокую рабочую температуру в процессе эксплуатации, например, примерно 600°C . Например, в варианте осуществления, в котором слой металлооксидной кристаллической керамики из диоксида циркония, стабилизированного совместно оксидом скандия и оксидом иттрия,

осажден на поверхности оксида церия-гадолиния (CGO) для IT-SOFC с поддержкой на металле, его толщина может изменяться ступенчатым образом от 0 нм на более холодном в процесса эксплуатации конце вплоть до менее чем 1000 нм или более предпочтительно до максимум 800 нм на более горячем в процесса эксплуатации конце.

Это изменение толщины слоя металлооксидной кристаллической керамики может, например, быть достигнуто посредством применения масок разного размера при нанесении распылением на последовательных стадиях осаждения (повторениях стадий (i)-(iii)) таким образом, что число осажденных слоев изменяется на разных участках элемента. В качестве альтернативы, изменение может быть достигнуто изменением углового положения основы по отношению к направлению распыления или посредством точного регулирования рисунка распыления. Точное регулирование может быть легко достигнуто применением методов струйной печати или многоструйных головок.

Соответственно, также в соответствии с данным изобретением предоставлен способ осаждения по меньшей мере одного слоя металлооксидной кристаллической керамики на поверхности основы, толщина указанного по меньшей мере одного слоя металлооксидной кристаллической керамики изменяется на протяжении указанной поверхности указанной основы, способ содержит следующие стадии:

(i) осаждение раствора предшественника в виде растворимой соли металлооксидной кристаллической керамики на указанной поверхности указанной основы, чтобы образовать слой указанного раствора указанного предшественника в виде растворимой соли на указанной поверхности, указанная поверхность выбрана из группы, состоящей из: металлической поверхности и керамической поверхности;

(ii) сушка указанного раствора указанного предшественника в виде растворимой соли, чтобы образовать слой указанного предшественника в виде растворимой соли на указанной поверхности;

(iii) нагревание указанного предшественника в виде растворимой соли на указанной поверхности до температуры между

150 и 600°C, чтобы разложить соль и образовать слой из пленки металлического оксида на указанной поверхности;

(iv) повторение стадий (i)-(iii) по меньшей мере один дополнительный раз, указанный раствор указанного предшественника в виде растворимой соли осаждается на указанной пленке металлического оксида, так что указанная пленка металлического оксида на указанной поверхности содержит несколько слоев металлического оксида; и

(v) обжиг указанной основы с указанной пленкой металлического оксида на указанной поверхности при температуре 500-1100°C, чтобы закристаллизовать указанную пленку металлического оксида в слой металлооксидной кристаллической керамики, связанный с указанной поверхностью указанной основы, толщина указанного по меньшей мере одного слоя металлооксидной кристаллической керамики изменяется на протяжении указанной поверхности указанной основы,

при этом каждая из стадий (i), (iii) и (v) выполняется в воздушной атмосфере.

Как указано выше, толщина по меньшей мере одного слоя металлооксидной кристаллической керамики может быть изменена на протяжении указанной поверхности основы посредством, в частности, повторения стадий (i)-(iii), чтобы установить области металлооксидной пленки разной толщины, посредством применения масок при осаждении раствора предшественника в виде растворимой соли, посредством применения краскоструйной печати и других профилирующих методик.

В некоторых вариантах осуществления пакетов топливных элементов, содержащих по меньшей мере один топливный элемент, в дополнение к воздушному охлаждению некоторых пакетов, охлаждение также предоставляется посредством внутреннего риформинга фракции углеводородного топлива, подаваемого в топливный элемент. В таких случаях, температурный профиль по меньшей мере одного топливного элемента будет отличаться, при наиболее горячей области по меньшей мере одного топливного элемента обычно расположенной в центре топливного элемента, а не на конце, ближайшем к месту выпуска воздуха из топливного

элемента. Соответственно, толщина слоя металлооксидной кристаллической керамики опять же изменяется в соответствии с локальной рабочей температурой в процессе эксплуатации. Однако это будет приводить к изменению толщины, которое не будет соответствовать наиболее тонкой области на конце топливного элемента, на котором вводится топливо, и наиболее толстой области на конце для выпуска топлива, а скорее толщина будет соответствовать рабочей температуре топливного элемента. При этом толщина может также изменяться по ширине топливного элемента. Соответственно промежуточная толщина слоя может изменяться ступенчатым образом во всех направлениях по причине любых изменений рабочей температуры на протяжении всей электрохимически активной зоны топливного элемента.

Так же как в отношении осаждения слоев металлооксидной кристаллической керамики на плоские поверхности, такие как поверхности плоского топливного элемента, данное изобретение, кроме того, применимо к осаждению на неплоские поверхности. Например, способ по данному изобретению может быть использован при осаждении слоев металлооксидной кристаллической керамики для рулонных или трубчатых твердооксидных топливных элементов (SOFC), когда раствор предшественник в виде растворимой соли осаждается посредством, например, нанесения распылением на вращающуюся трубу. В других вариантах осуществления труба может быть погружена в раствор предшественника в виде растворимой соли, чтобы покрыть одну поверхность трубы или обе поверхности трубы. Регулирование толщины может быть достигнуто не только регулированием вязкостных характеристик раствора, но также посредством вращения трубы во время окунания и после него. Регулирование изменения толщины на трубчатом топливном элементе может выполняться посредством изменения глубины погружения при последующих погружениях после того как высушен предшествующий слой на трубе. Окунание может быть также использовано для плоских топливных элементов, при этом маскирование применяется для защиты участков элемента, для которых покрытие не требуется или нежелательно.

Для круговых поверхностей, таких как поверхности круговых

топливных элементов, может быть использован рисунок распыления, который подходит для нанесения покрытия на диск. Для того, чтобы достигнуть корректной толщины слоя металлооксидной кристаллической керамики, может быть использована вышеуказанная методика осаждения, разложения и кристаллизации. Фактически, изменение толщины может происходить на протяжении поверхности, такой как трубчатая, цилиндрическая или круговая поверхность, так же как для плоской поверхности.

Соответственно, способ по данному изобретению предусматривает простое и удобное осаждение слоев металлооксидной кристаллической керамики, особенно субмикронных слоев, без необходимости в высоких температурах обработки, традиционных операциях спекания или дорогих методиках с высоким вакуумом, таких как нанесение покрытия осаждением паров (PVD).

Он, соответственно, особенно хорошо подходит для осаждения электролитных промежуточных слоев на низко- и среднетемпературных твердооксидных топливных элементах (SOFC) с поддержкой на металле, в которых обычное спекание затрудняется вследствие того, что температура спекания на воздухе или в окружающей среде, содержащей воздух, ограничивается основой, и температура обработки не может превышать 1100°C.

Эксперименты показали, что способ по данному изобретению выгоден для формирования превосходных поверхностей раздела между металлооксидной пленкой/слоем металлооксидной кристаллической керамики и поверхностью (или слоем металлооксидной кристаллической керамики, соответственно) ниже, поскольку жидкий предшественник точно следует микрорельефу поверхности. Этого трудно достигнуть обычным спеканием разнородных материалов, особенно если основа уже была спечена перед осаждением слоя выше, что, соответственно, ограничивает спекание верхнего слоя. Особенно, когда поверхность раздела, о которой идет речь, находится внутри электролита твердооксидного топливного элемента (SOFC), то плохая поверхность раздела будет приводить к высокому сопротивлению для ионной проводимости, а также будет являться механически ослабленным местом и приводить, тем самым, к более частым выходам из строя продукта

и укороченному среднему сроку службы.

Кроме того, в соответствии с данным изобретением предоставляется поверхность основы, имеющая по меньшей мере один слой металлооксидной кристаллической керамики, осажденный на ней в соответствии со способом по данному изобретению.

Изобретение будет более очевидно из представленного ниже описания со ссылками на сопроводительные чертежи, которые показывают лишь в качестве примера способы осаждения по меньшей мере одного слоя металлооксидной кристаллической керамики на поверхности основы. На фигурах:

Фиг. 1 показывает сделанную сканирующей электронной микроскопией (SEM) фотографию поперечного сечения при увеличении $\times 25000$ части электролита твердооксидного топливного элемента (SOFC), изготовленного способом по данному изобретению;

Фиг. 2 показывает сделанную сканирующей электронной микроскопией фотографию поперечного сечения при увеличении $\times 850$ части электролита твердооксидного топливного элемента (SOFC), изготовленного способом по данному изобретению, вблизи края анода, которая показывает наложение электролита на стальную основу.

Фиг. 3 показывает сравнение рабочих характеристик твердооксидных топливных элементов (SOFC) с поддержкой на металле с барьерными слоями из диоксида циркония, стабилизированного оксидом скандия, (ScSZ) и без них, функционирующих при 570°C при высокой утилизации топлива. Ось X показывает плотность тока, mA/cm^2 ; левая ось Y показывает напряжение элемента, В; правая ось Y показывает удельную мощность, mW/cm^2 . Обозначения: 100 - Удельная мощность с барьером; 110 - Удельная мощность без барьера; 120 - Напряжение элемента с барьером; 130 - Напряжение элемента без барьера;

Фиг. 4-7 показывают различные структуры слоя топливного элемента, которые могут быть получены способом по данному изобретению;

Фиг. 8 показывает вид сверху слоя оксида циркония, стабилизированного совместно оксидом скандия и оксидом иттрия,

(ScYSZ) с толщиной, изменяющейся ступенчатым образом;

Фиг. 9 показывает поперечное сечение I-I на Фиг. 8;

Фиг. 10 показывает структуру слоя топливного элемента, имеющего слой оксида циркония, стабилизированного совместно оксидом скандия и оксидом иттрия, (ScYSZ) с толщиной, изменяющейся ступенчатым образом;

Фиг. 11 показывает график температуры электролита в процессе эксплуатации для структуры слоя топливного элемента по Фиг. 10 между точками А и В. Ось X показывает температуру, левая сторона соответствует точке А, правая сторона соответствует точке В; ось Y показывает температуру электролита;

Фиг. 12 показывает вид сверху слоя оксида циркония, стабилизированного совместно оксидом скандия и оксидом иттрия, (ScYSZ) с толщиной, изменяющейся ступенчатым образом; и

Фиг. 13 показывает поперечное сечение II-II на Фиг. 12.

В первом варианте осуществления предоставлена основа в виде фольги из ферритной нержавеющей стали (как показано, например, на Фиг. 4 - 7), определяющая перфорированную область, окруженную неперфорированной областью, на которую осажден анодный слой и газонепроницаемый, плотный электролитный слой 10 из оксида церия-гадолиния (CGO), который имеет толщину 10-15 микрон, поверх анодного слоя, как указано в GB2434691 (основа в виде фольги 4, анодный слой 1a и электролитный слой 1e) и WO 02/35628. В других вариантах осуществления (не показаны) используются перфорированные основы в виде фольги, на которые осажден анодный слой и газонепроницаемый, плотный электролитный слой (GB2440038, GB2386126, GB2368450, US7261969, EP1353394 и US7045243). В еще одном варианте осуществления (не показан) используется металлическая основа с изменяющей ступенчатым образом толщиной по US20070269701.

Промежуточный слой 20 из кристаллической керамики на базе диоксида циркония, стабилизированного совместно оксидом скандия и оксидом иттрия, $(10\text{Sc}1\text{YSZ})$; $(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,1}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,01}(\text{ZrO}_2)_{0,89}$ затем формируют поверх слоя оксида церия-гадолиния (CGO) посредством выполнения стадий (a)-(f) ниже. Это является особенно

применимым материалом промежуточного слоя, поскольку соли циркония не являются хорошо растворимыми и имеют тенденцию к осаждению. Соответственно, уровни содержания легирующего компонента в осажденном слое предшественника в виде растворимой соли могут обнаруживать небольшую изменчивость, и добавление 1% оксида иттрия помогает избежать фазовой нестабильности, которая может происходить при >9% диоксида циркония, стабилизированного оксидом скандия, (ScSZ).

Стадии следующие:

(a) нанесение тонким распылением воздухом раствора $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)$ с концентрацией катионов 0,1 М в 90% по объему этанола и 10% по объему метоксипропанола (предшественников в виде растворимой соли, которые будут формировать диоксид циркония, стабилизированный совместно оксидом скандия и оксидом иттрия) при нормальных температуре и давлении на слой оксида церия-гадолиния (CGO).

(b) сушка слоя предшественника в виде растворимой соли отжигом при нормальных температуре и давлении на воздухе в течение 60 секунд, в течение которых предшественник в виде растворимой соли равномерно распределяется по поверхности, после чего следует дополнительная сушка при 100°C в течение 30 секунд.

(c) нагревание предшественника в виде растворимой соли до 550°C в течение общего периода времени 60 секунд при применении инфракрасной (ИК) лампы для нагревания, которое разлагает и полукристаллизует его с образованием слоя толщиной примерно 125 нм в виде пленки из полукристаллического диоксида циркония, стабилизированного совместно оксидом скандия и оксидом иттрия.

(d) повторение стадий (a)-(c) 4 раза, основа и металлооксидная пленка охлаждаются до температуры $35-80^\circ\text{C}$ перед каждым повторением стадии (a), чтобы предоставить металлооксидную и полукристаллическую пленку, имеющую общую толщину примерно 500 нм. Эта пленка не содержит в себе каких-либо трещин и пригодна для дальнейшей обработки.

(e) обжиг при 800°C в течение 60 минут на воздухе, при этом металлооксидная пленка из диоксида циркония,

стабилизированного совместно оксидом скандия и оксидом иттрия, образует полностью кристаллический керамический слой 20 из диоксида циркония, стабилизированного совместно оксидом скандия и оксидом иттрия, имеющий толщину примерно 400 нм.

(f) Повторение стадий (a)-(e) еще раз, чтобы достичь толщины конечного слоя 20 примерно 800 нм

Следующими стадиями являются:

(g) повторение стадий (a)-(e) еще раз, однако на этот раз осаждается слой 30 оксида церия-гадолиния (CGO) поверх первоначально осажденного кристаллического керамического слоя из диоксида циркония, стабилизированного совместно оксидом скандия и оксидом иттрия. Конкретные условия следующие: раствор $\text{Ce}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)$ и нитрата гадолиния при концентрации катионов 0,1 М в 70% по объему этанола и 30% по объему метоксипропанола и нанесение распылением, осаждение и обработка как прежде, однако при использовании температуры обжига для конечной кристаллизации 980°C , чтобы получить слой оксида церия-гадолиния (CGO) с конечной толщиной 250 нм. Этот слой действует как барьерный слой между слоем диоксида циркония, стабилизированным совместно оксидом скандия и оксидом иттрия, и осажденным затем катодным слоем.

(h) в заключение, катодный слой 40 затем осаждается поверх ранее осажденного слоя оксида церия-гадолиния (CGO). Это выполняется нанесением трафаретной печатью катода из LSCF (лантан-стронциевого кобальтито-феррита) и его обработкой в соответствии с WO2006/079800. Этот слой имеет толщину примерно 50 мкм.

Соответственно, создается общая структура, содержащая следующие слои, осажденные на опорной основе из ферритной нержавеющей стали:

- (A) анод из NiO-оксида церия-гадолиния (CGO);
- (B) оксид церия-гадолиния (CGO) (10)
- (C) диоксид циркония, стабилизированный совместно оксидом скандия и оксидом иттрия (20)
- (D) оксид церия-гадолиния (CGO) (30)
- (E) катод (40)

Результаты способа, подробно описанного выше, показаны на Фиг. 1. Основной слой оксида церия-гадолиния (CGO) 10 был осажден поверх анодного слоя (не показан на Фиг. 1).

Следует заметить, что максимальная температура обработки, используемая в производстве слоя диоксида циркония и слоя оксида церия-гадолиния (CGO) составляла 980°C , что значительно ниже температуры, при которой диоксид циркония и оксид церия-гадолиния (CGO) начинают реагировать, и которая составляет 1200°C .

Результаты описанного выше способа показаны на фигурах. Поверх основного слоя оксида церия-гадолиния (CGO) 10 сформирован промежуточный слой 20 из оксида циркония, стабилизированного совместно оксидом скандия и оксидом иттрия, (ScYSZ), который имеет толщину 800 нм. Испытание показывает, что он обладает высокой ионной проводимостью и хорошей фазовой стабильностью. Промежуточный слой 20 из оксида циркония, стабилизированного совместно оксидом скандия и оксидом иттрия, (ScYSZ) имеет плотность, сравнимую с основным слоем оксида церия-гадолиния (CGO) 10 и очень хорошую поверхность раздела с основным слоем оксида церия-гадолиния (CGO) 10. Этот слой присутствует, чтобы изолировать в отношении электронной проводимости катод 40 от основного электролитного слоя 10, тогда как допускается протекание ионного тока, и, соответственно, исключается возможность внутреннего короткого замыкания, присущая функционированию электролита из одного лишь оксида церия-гадолиния (CGO) или другого электролита, легированного оксидом церия.

Поверх промежуточного слоя 20 сформирован промежуточный слой 30 из оксида церия-гадолиния (CGO), который имеет толщину $\approx 0,25$ мкм. Этот слой присутствует, чтобы отделять материал катода от диоксида циркония промежуточного слоя 20, улучшая каталитическую активность катода 40 посредством эффективной поверхности раздела электролит-катод с высокой ионной проводимостью. Это также устраняет потенциально вредные химические взаимодействия между катодом 40 и диоксидом циркония промежуточного слоя 20 во время обработки или возможно во время

эксплуатации.

Важным аспектом этого варианта осуществления является высокая плотность промежуточного слоя 20. Эта высокая плотность требуется для эффективного блокирования внутреннего короткого замыкания, поскольку было показано, что оксид церия-гадолия (CGO), особенно в его восстановленном состоянии обладает значительной каталитической активностью для восстановления кислорода. Соответственно, если промежуточный слой 20 не является газонепроницаемым (скажем, имеет плотность $\leq 93\%$), кислород будет диффундировать через промежуточный слой 20 и восстанавливаться поверх основного слоя оксида церия-гадолия (CGO) 10, предоставляя путь для внутреннего короткого замыкания, полностью в обход катода 40.

Как можно видеть из Фиг. 2, она показывает поперечное сечение края (60) анода в топливном элементе. На правой стороне фигуры имеется светлый анодный слой, осажденный на основу 50 из ферритной нержавеющей стали, однако в направлении к левой стороне фигуры основной слой оксида церия-гадолия (CGO) 10 осажден непосредственно на основу 50 из ферритной нержавеющей стали.

Фиг. 2 также показывает относительный масштаб основного слоя оксида церия-гадолия (CGO) по сравнению с промежуточным слоем 20 из оксида циркония, стабилизированного совместно оксидом скандия и оксидом иттрия, (ScYSZ) и промежуточным слоем 30 из оксида церия-гадолия (CGO). Катод 40, как можно видеть, содержит катодный активный слой 70 и катодный токосъемник 80.

Фиг. 3 показывает сравнение вольт-амперных кривых и кривых мощности первого и второго твердооксидных топливных элементов (SOFC) с поддержкой на металле с основными электролитами из оксида церия-гадолия (CGO), показывающее преимущество тонкого барьерного слоя из оксида циркония, стабилизированного совместно оксидом скандия и оксидом иттрия, (ScYSZ), осажденного с применением способа по данному изобретению.

Первый твердооксидный топливный элемент (SOFC) спроектирован в соответствии с первым вариантом осуществления (выше). Второй твердооксидный топливный элемент (SOFC)

спроектирован идентично первому твердооксидному топливному элементу (SOFC), за исключением того, что он не включает слой 20 из диоксида циркония, стабилизированного совместно оксидом скандия и оксидом иттрия, и дополнительный слой оксида церия-гадолиния (CGO) 30 поверх.

Как можно видеть из Фиг. 3, напряжения элемента и плотности мощности значительно увеличены. В частности, имеет место гораздо более высокое напряжение холостого хода как результат блокирования электронной утечки через электролит из оксида церия-гадолиния (CGO).

Во втором варианте осуществления (не показан) первый слой оксида церия-гадолиния (CGO) является слоем оксида церия-гадолиния (CGO), легированным 2% Co. Легирование применяется в качестве спекающей добавки, чтобы способствовать уплотнению электролита на базе оксида церия-гадолиния (CGO) при более низкой температуре спекания по сравнению с электролитом на базе нелегированного оксида церия-гадолиния (CGO). Промежуточный слой 20 из диоксида циркония, стабилизированного совместно оксидом скандия и оксидом иттрия, (ScYSZ) и дополнительный слой оксида церия-гадолиния (CGO) 30 получают, осаждают и обрабатывают таким же образом, что и в случае первого варианта осуществления.

В третьем варианте осуществления осаждению слоя оксида церия-гадолиния (CGO) поверх ранее осажденного слоя диоксида циркония, стабилизированного совместно оксидом скандия и оксидом иттрия, предшествует повторение стадий (a)-(e), на которых осаждается дополнительный слой диоксида циркония, стабилизированного совместно оксидом скандия и оксидом иттрия, (т.е. поверх ранее осажденного слоя диоксида циркония, стабилизированного совместно оксидом скандия и оксидом иттрия).

В четвертом варианте осуществления на поверхности оксида церия-гадолиния (CGO) сформирован слой металлооксидной кристаллической керамики с толщиной, изменяющейся ступенчатым образом, для последующего применения в производстве IT-SOFC. При применении, слой металлооксидной кристаллической керамики является электролитным промежуточным слоем, толщина

промежуточного слоя изменяется ступенчатым образом на протяжении пути протекания в процессе эксплуатации газа топливного элемента, для того, чтобы улучшить рабочие характеристики низкотемпературного элемента, не допуская при этом чрезмерную электронную утечку.

Фиг. 4-7 показывают различные структуры слоя топливного элемента, которые могут быть получены способом по данному изобретению.

Как можно видеть из Фиг. 4, в четвертом варианте осуществления подлежит конструированию топливный элемент, и предоставлены металлическая основа 200 из ферритной нержавеющей стали с анодным слоем 210 поверх нее и электролитный слой 220. Электролитный слой 220 окружает анодный слой 210 для того, чтобы предотвратить протекание газа через анод 210 между топливной стороной 230 и стороной окислителя 240. Кристаллический керамический слой 250 из диоксида циркония, стабилизированного совместно оксидом скандия и оксидом иттрия, затем осажден поверх керамического слоя оксида церия-гадолиния (CGO) 220, и кристаллический керамический слой 260 оксида церия-гадолиния (CGO) затем осаждено поверх слоя 250. Стадии распыления, используемые при осаждении слоев 250 и 260, приводят к образованию структуры типа «слоеного пирога».

После осаждения слоев 250 и 260 топливный элемент укомплектовывается добавлением катодной сборки 270.

Фиг. 5 показывает пятый вариант осуществления, в котором слой оксида церия-гадолиния (CGO) 260 перекрывает и ограничивает другие слои 220, 250. А именно, в этом варианте осуществления слой металлооксидной кристаллической керамики (слой 260 оксида церия-гадолиния) осажден как на керамическом слое внизу (слое 250 из диоксида циркония, стабилизированного совместно оксидом скандия и оксидом иттрия), так и на основе 200 из ферритной нержавеющей стали. Стадии распыления, используемые в этом варианте осуществления, приводят к образованию структуры типа «ограничивающий слой».

Фиг. 6 показывает шестой вариант осуществления, в котором слой 250 из диоксида циркония, стабилизированного совместно

оксидом скандия и оксидом иттрия, перекрывает слой 220 оксида церия-гадолиния (CGO). Также и в этом варианте осуществления слой металлооксидной кристаллической керамики (в этом случае слой 250 из диоксида циркония, стабилизированного совместно оксидом скандия и оксидом иттрия) осажден как на керамическом слое внизу (слое 220 оксида церия-гадолиния), так и на основе 200 из ферритной нержавеющей стали. Стадии распыления, используемые в этом варианте осуществления, приводят к образованию структуры типа «перекрывающий слой».

Фиг. 7 показывает шестой вариант осуществления, в котором слой 250 из диоксида циркония, стабилизированного совместно оксидом скандия и оксидом иттрия, перекрывает слой 220 оксида церия-гадолиния (CGO) и, в свою очередь, перекрыт слоем 260 оксида церия-гадолиния (CGO). В этом варианте осуществления оба слоя металлооксидной кристаллической керамики (слой 260 оксида церия-гадолиния (CGO) и слой 250 из диоксида циркония, стабилизированного совместно оксидом скандия и оксидом иттрия) осаждены как на керамическом слое внизу (и слое 250 из диоксида циркония, стабилизированного совместно оксидом скандия и оксидом иттрия, и слое 220 оксида церия-гадолиния (CGO) соответственно), так и на основе 200 из ферритной нержавеющей стали. Стадии распыления, используемые в этом варианте осуществления, приводят к образованию структуры типа «ограничивающий перекрывающий слой».

Фиг. 8 и 9 показывают восьмой вариант осуществления, в котором слой 300 из диоксида циркония, стабилизированного совместно оксидом скандия и оксидом иттрия, (ScYSZ) имеет толщину, изменяющуюся ступенчатым образом, на протяжении поверхности слоя 220 оксида церия-гадолиния (CGO). Как подробно описано выше для первого варианта осуществления, предоставлена основа 200 в виде фольги из ферритной нержавеющей стали, определяющая перфорированную область 201, окруженную неперфорированной областью 202, на которой осажден анодный слой 210, и газонепроницаемый, плотный электролитный слой 220 толщиной 10-15 микрон из оксида церия-гадолиния (CGO) осажден поверх анодного слоя 210.

Слой 300 диоксида циркония, стабилизированного совместно оксидом скандия и оксидом иттрия, (ScYSZ) затем осажден поверх на первой стадии, являющейся двухэтапной операцией распыления с применением базового способа, как описано выше для первого варианта осуществления. Слой 300 является кристаллической керамикой на базе диоксида циркония, стабилизированного совместно оксидом скандия и оксидом иттрия, $(10\text{Sc}1\text{YSZ}; (\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,1}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,01}(\text{ZrO}_2)_{0,89})$ и сформирован следующим образом: Первоначально выполняются стадии (a)-(d) (выше), чтобы предоставить первую область 320 металлооксидной пленки. Затем поверх металлооксидной пленки размещается маска таким образом, чтобы оставить открытой лишь ее некоторую часть, и после этого стадии (a)-(d) повторяются, чтобы определить вторую область 330, на которой слой металлооксидной пленки состоит из двух пленок из двух пленок оксида металла.

Затем выполняется стадия (e), чтобы сформировать кристаллический керамический слой 300 из диоксида циркония, стабилизированного совместно оксидом скандия и оксидом иттрия, (ScYSZ). Область 320 имеет толщину примерно 400 нм, и область 330 имеет толщину примерно 800 нм.

Следует заметить, что кристаллический керамический слой 300 из диоксида циркония, стабилизированного совместно оксидом скандия и оксидом иттрия, (ScYSZ) не перекрывает полностью электролитный слой 220 из оксида церия-гадолиния (CGO) - как можно видеть, при 310 имеется область, в которой электролитный слой 220 из оксида церия-гадолиния (CGO) перекрывает анодный слой 210, однако который затем не перекрывается кристаллическим керамическим слоем 300 из диоксида циркония, стабилизированного совместно оксидом скандия и оксидом иттрия, (ScYSZ).

Фиг. 10 показывает структуру 340 электролита топливного элемента. Как подробно описано выше для первого варианта осуществления, предоставлена основа 200 в виде фольги из ферритной нержавеющей стали, определяющая перфорированную область 201, окруженную неперфорированной областью 202, на которой осажден анодный слой 210, и газонепроницаемый, плотный электролитный слой 220 толщиной 10-15 микрон из оксида церия-

гадолиния (CGO) осажден поверх анодного слоя 210.

Слой 350 диоксида циркония, стабилизированного совместно оксидом скандия и оксидом иттрия, (ScYSZ) затем осажден поверх при двухэтапной операции распыления с применением базового способа, как описано выше для первого варианта осуществления. Слой 350 является кристаллической керамикой на базе диоксида циркония, стабилизированного совместно оксидом скандия и оксидом иттрия, $(10\text{Sc}1\text{YSZ}; (\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,1}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,01}(\text{ZrO}_2)_{0,89})$ и сформирован выполнением стадий (a)-(d) выше, однако при стадии (a), выполняемой с применением краскоструйной печати. Это приводит к формированию первой области 360 предшественника в виде растворимой соли, который нагревается, чтобы получить металлооксидную пленку.

Затем выполняется последовательность повторений стадий (a)-(d), каждое повторение происходит лишь на части области от первоначальной стадии краскоструйной печати, соответственно определяя вторую, третью, четвертую и пятую области 370, 380, 390 и 400.

Затем выполняется стадия (e), чтобы образовать слой металлооксидной кристаллической керамики на областях 360, 370, 380, 390 и 400, имеющий толщины примерно 150, 300, 450, 600 и 750 нм, соответственно.

Затем выполняется стадия (g), чтобы осадить промежуточный слой 410 оксида церия-гадолиния (CGO) поверх слоя 350 диоксида циркония, стабилизированного совместно оксидом скандия и оксидом иттрия, (ScYSZ), имеющий толщину $\approx 0,25$ мкм.

Затем выполняется стадия (h), чтобы осадить катодный слой 420.

Рабочие температуры слоя 220 оксида церия-гадолиния (CGO) (электролита) в процессе эксплуатации показаны на Фиг. 11. Как можно видеть, изменение рабочей температуры подбирается изменением толщины слоя 350 диоксида циркония, стабилизированного совместно оксидом скандия и оксидом иттрия, (ScYSZ).

Фиг. 12 и 13 показывают вариант осуществления, подобный тому, что показан на Фиг. 8 и 9, в котором кристаллический слой

500 диоксида циркония, стабилизированного совместно оксидом скандия и оксидом иттрия, (ScYSZ) имеет толщину, изменяющуюся ступенчатым образом, на протяжении поверхности слоя 220 оксида церия-гадолиния (CGO), и в котором кристаллический керамический слой 500 диоксида циркония, стабилизированного совместно оксидом скандия и оксидом иттрия, (ScYSZ) не перекрывает полностью электролитный слой 220 из оксида церия-гадолиния (CGO) или анодный слой 210 - как можно видеть, при 510 имеется область, в которой электролитный слой 220 из оксида церия-гадолиния (CGO) перекрывает анодный слой 210, однако который затем не перекрывается кристаллическим керамическим слоем 500 из диоксида циркония, стабилизированного совместно оксидом скандия и оксидом иттрия, (ScYSZ), и при 540 имеется область, в которой электролитный слой 220 из оксида церия-гадолиния (CGO) перекрывает анодный слой 210, однако в которой ни электролитный слой 220 из оксида церия-гадолиния (CGO), ни анодный слой 210 не перекрывается затем кристаллическим керамическим слоем 500 из диоксида циркония, стабилизированного совместно оксидом скандия и оксидом иттрия, (ScYSZ).

Как подробно описано выше для первого варианта осуществления, предоставлена основа 200 в виде фольги из ферритной нержавеющей стали, определяющая перфорированную область 201, окруженную неперфорированной областью 202, на которой осажден анодный слой 210, и газонепроницаемый, плотный электролитный слой 220 толщиной 10-15 микрон из оксида церия-гадолиния (CGO) осажден поверх анодного слоя 210.

Слой 500 диоксида циркония, стабилизированного совместно оксидом скандия и оксидом иттрия, (ScYSZ) затем осажден поверх на первой стадии, являющейся двухэтапной операцией распыления с применением базового способа, как описано выше для первого варианта осуществления. Слой 500 является кристаллической керамикой на базе диоксида циркония, стабилизированного совместно оксидом скандия и оксидом иттрия, $(10\text{Sc}1\text{YSZ}; (\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,1}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,01}(\text{ZrO}_2)_{0,89})$ и сформирован следующим образом: Первоначально выполняются стадии (a)-(d) (выше), чтобы предоставить первую область 520 металлооксидной пленки. Затем

поверх металлооксидной пленки размещается маска таким образом, чтобы оставить открытой лишь ее некоторую часть, и после этого стадии (a) - (d) повторяются, чтобы определить вторую область 530, на которой слой металлооксидной пленки состоит из двух пленок из двух пленок оксида металла.

Затем выполняется стадия (e), чтобы сформировать кристаллический керамический слой 500 из диоксида циркония, стабилизированного совместно оксидом скандия и оксидом иттрия, (ScYSZ). Область 520 имеет толщину примерно 400 нм, и область 530 имеет толщину примерно 800 нм.

Следует также заметить, что кристаллический керамический слой 500 из диоксида циркония, стабилизированного совместно оксидом скандия и оксидом иттрия, (ScYSZ) не полностью перекрывает электролитный слой 220 из оксида церия-гадолиния (CGO) или анодный слой 210 - как можно видеть, при 540 имеется область, в которой электролитный слой 220 из оксида церия-гадолиния (CGO) перекрывает анодный слой 210, однако в которой ни электролитный слой 220 из оксида церия-гадолиния (CGO), ни анодный слой 210 не перекрывается затем кристаллическим керамическим слоем 500 из диоксида циркония, стабилизированного совместно оксидом скандия и оксидом иттрия, (ScYSZ).

Следует принимать во внимание, что данное изобретение не ограничивается лишь рассмотренными выше примерами, и другие варианты осуществления, находящиеся в пределах объема изобретения, определяемого прилагаемой формулой изобретения, будут очевидны среднему специалисту в данной области техники.

Обозначения:

- 10 - основной слой оксида церия-гадолиния (CGO)
- 20 - промежуточный слой диоксида циркония, стабилизированного оксидом скандия (ScSZ)
- 30 - промежуточный слой оксида церия-гадолиния (CGO)
- 40 - катод
- 50 - основа из ферритной нержавеющей стали
- 60 - край анода
- 70 - катодный активный слой
- 80 - катодный токосъемник

- 100 - Удельная мощность с барьером
- 110 - Удельная мощность без барьера
- 120 - Напряжение элемента с барьером
- 130 - Напряжение элемента без барьера
- 200 - основа из ферритной нержавеющей стали
- 201 - перфорированная область
- 202 - неперфорированная область
- 210 - анодный слой
- 220 - слой оксида церия-гадолиния (CGO)
- 230 - топливная сторона
- 240 - сторона окислителя
- 250 - слой из диоксида циркония, стабилизированного совместно оксидом скандия и оксидом иттрия
- 260 - слой оксида церия-гадолиния (CGO)
- 270 - катодная сборка
- 300 - слой из диоксида циркония, стабилизированного совместно оксидом скандия и оксидом иттрия, (ScYSZ)
- 310 - область электролитного слоя 220 из оксида церия-гадолиния (CGO), не перекрываемая керамическим слоем 300 из диоксида циркония, стабилизированного совместно оксидом скандия и оксидом иттрия, (ScYSZ)
- 320 - первая область слоя 300 из диоксида циркония, стабилизированного совместно оксидом скандия и оксидом иттрия, (ScYSZ)
- 330 - вторая область слоя 300 из диоксида циркония, стабилизированного совместно оксидом скандия и оксидом иттрия, (ScYSZ)
- 340 - структура электролита топливного элемента
- 350 - слой диоксида циркония, стабилизированного совместно оксидом скандия и оксидом иттрия, (ScYSZ)
- 360 - первая область
- 370 - вторая область
- 380 - третья область
- 390 - четвертая область
- 400 - пятая область
- 410 - промежуточный слой оксида церия-гадолиния (CGO)

420 - катодный слой

500 - кристаллический слой из диоксида циркония, стабилизированного совместно оксидом скандия и оксидом иттрия, (ScYSZ)

510 - область электролитного слоя 220 из оксида церия-гадолиния (CGO), не перекрываемая керамическим слоем 500 из диоксида циркония, стабилизированного совместно оксидом скандия и оксидом иттрия, (ScYSZ)

520 - первая область слоя 500 из диоксида циркония, стабилизированного совместно оксидом скандия и оксидом иттрия, (ScYSZ)

530 - вторая область слоя 500 из диоксида циркония, стабилизированного совместно оксидом скандия и оксидом иттрия, (ScYSZ)

540 - область анодного слоя 210 и электролитного слоя 220 из оксида церия-гадолиния (CGO), не перекрываемая керамическим слоем 500 из диоксида циркония, стабилизированного совместно оксидом скандия и оксидом иттрия, (ScYSZ)

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ осаждения по меньшей мере одного слоя металлооксидной кристаллической керамики на поверхности основы, данный способ включает следующие стадии:

(i) осаждение раствора предшественника в виде растворимой соли металлооксидной кристаллической керамики на указанной поверхности указанной основы, чтобы образовать слой указанного раствора указанного предшественника в виде растворимой соли на указанной поверхности, причем указанная поверхность выбрана из группы, состоящей из: металлической поверхности и керамической поверхности;

(ii) сушка указанного раствора указанного предшественника в виде растворимой соли, чтобы образовать слой указанного предшественника в виде растворимой соли на указанной поверхности;

(iii) нагревание указанного предшественника в виде растворимой соли на указанной поверхности до температуры между 150 и 600°C, чтобы разложить соль и образовать слой из пленки металлического оксида на указанной поверхности;

(iv) повторение стадий (i)-(iii) по меньшей мере один дополнительный раз, причем указанный раствор указанного предшественника в виде растворимой соли осаждается на указанной пленке оксида металла, так что указанная пленка оксида металла на указанной поверхности содержит несколько слоев оксида металла; и

(v) обжиг указанной основы с указанной пленкой оксида металла на указанной поверхности при температуре 500-1100 °C, чтобы закристаллизовать указанную пленку оксида металла в слой металлооксидной кристаллической керамики, связанный с указанной поверхностью указанной основы,

при этом каждую из стадий (ii), (iii) и (v) выполняют в воздушной атмосфере.

2. Способ по п. 1, в котором каждую стадию осаждения (i) выполняют с поверхностью основы или металлооксидной пленки, имеющей температуру 10-100°C.

3. Способ по п. 1 или 2, в котором указанная поверхность

указанной основы является в основном непроницаемой для указанного предшественника в виде растворимой соли.

4. Способ по п. 1 или 2, в котором указанная поверхность указанной основы является в основном непроницаемой.

5. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором указанная поверхность является электролитным слоем.

6. Способ по п. 5, в котором указанная поверхность является электролитным материалом со смешанной ионной и электронной проводимостью.

7. Способ по п. 6, в котором указанная поверхность является электролитным слоем из оксида церия-гадолиния (CGO).

8. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором указанная металлооксидная кристаллическая керамика выбрана из группы, состоящей из легированного стабилизированного диоксида циркония и оксида церия, легированного оксидом редкоземельного элемента.

9. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором указанная металлооксидная кристаллическая керамика выбрана из группы, состоящей из диоксида циркония, стабилизированного оксидом скандия, (ScSZ), диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, (YSZ), диоксида циркония, стабилизированного совместно оксидом скандия и оксидом церия, (ScCeSZ), диоксида циркония, стабилизированного совместно оксидом скандия и оксидом иттрия, (ScYSZ), оксида церия, легированного самарием, (SDC), оксида церия, легированного гадолинием, (GDC), оксида церия, легированного празеодимом, (PDC), и оксида церия, легированного оксидом самария и оксидом гадолиния, (SGDC).

10. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором указанный предшественник в виде растворимой соли выбран из по меньшей мере одного из группы, состоящей из ацетилацетоната циркония, нитрата скандия и нитрата иттрия, ацетилацетоната церия и нитрата гадолиния.

11. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором растворитель для указанного предшественника в виде растворимой соли из по меньшей мере одного из группы, состоящей из метанола, этанола, пропанола, метоксипропанола, ацетона и

бутилкарбитола.

12. Способ по любому из предшествующих пунктов, дополнительно содержащий перед стадией (ii) стадию предоставления указанному раствору, осажденному на указанной поверхности, возможности выстаивания в течение периода по меньшей мере 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55 или 60 секунд.

13. Способ по любому из предшествующих пунктов, указанный слой указанного предшественника в виде растворимой соли на указанной поверхности имеет толщину, выбранную из группы, состоящей из 10-999 нм, 100-200 нм и примерно 150 нм.

14. Способ по любому из предшествующих пунктов, где указанная металлооксидная пленка, образованная на указанной поверхности после завершения стадий (i)-(iv), имеет толщину, выбранную из группы, состоящей из менее чем 100 нм, менее чем 400 нм, менее чем 800 нм и менее чем 1 микрон.

15. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором указанный осажденный слой металлооксидной кристаллической керамики имеет толщину, выбранную из группы, состоящей из 100-999 нм, 200-800 нм, 250-700 нм и 400-600 нм.

16. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором указанный слой металлооксидной кристаллической керамики имеет плотность по меньшей мере 90%.

17. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором указанный слой металлооксидной кристаллической керамики является иононепроницаемым, электроизолирующим и газонепроницаемым.

18. Способ по любому из предшествующих пунктов, дополнительно содержащий следующую стадию:

(vi) повторение по меньшей мере один раз стадий (i)-(v), при поверхности, являющейся слоем металлооксидной кристаллической керамики, ранее сформированным на стадии (v).

19. Способ по п. 18, в котором:

в указанной первой группе стадий (i)-(v) указанный предшественник в виде растворимой соли выбран из по меньшей мере одного из группы, состоящей из ацетилацетоната циркония,

нитрата скандия и нитрата иттрия; и

в указанной второй группе стадий (i)-(v) указанный предшественник в виде растворимой соли выбран из по меньшей мере одного из группы, состоящей из ацетилацетоната церия и нитрата гадолиния.

20. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором по меньшей мере 90% растворителя в указанном осажденном растворе указанного предшественника в виде растворимой соли удаляется к концу стадии сушки (ii).

21. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором указанный раствор предшественника металлооксидной кристаллической керамики осаждается на указанную поверхность методом, выбранным из группы, состоящей из нанесения распылением, окунания, краскоструйной печати и центрифугирования.

22. Способ по любому из предшествующих пунктов, являющийся способом формирования по меньшей мере одного слоя электролита топливного элемента.

23. Способ по п. 22, являющийся способом формирования по меньшей мере одного слоя электролита топливного элемента, выбранного из группы, состоящей из твердооксидных топливных элементов (SOFC), IT-SOFC и IT-SOFC с поддержкой на металле.

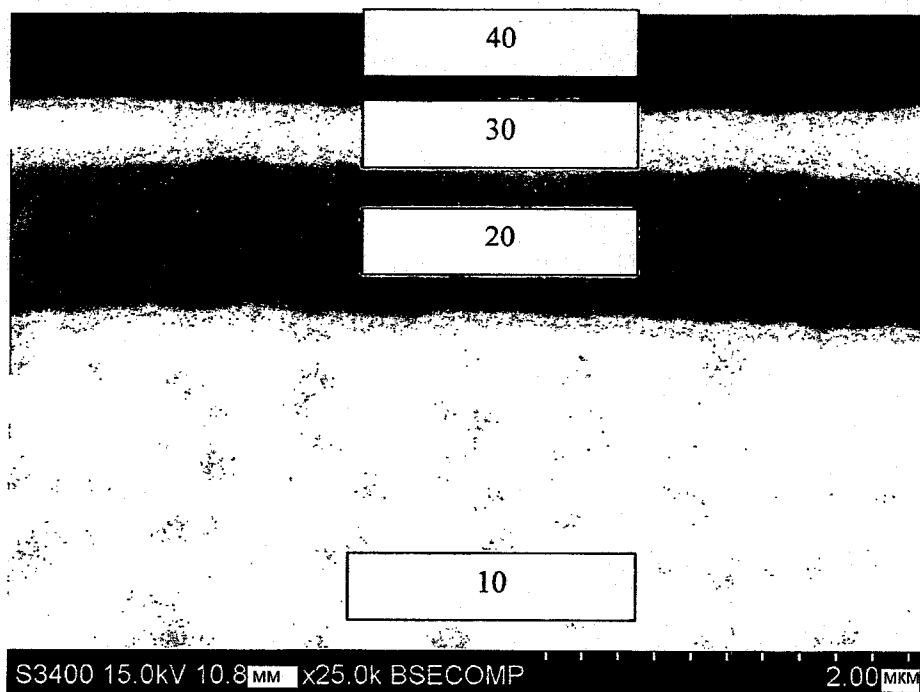
24. Способ по любому из пунктов 1-21, являющийся способом формирования по меньшей мере одного слоя электролита устройства с сепарацией воздуха.

25. Поверхность основы, имеющая осажденный на ней по меньшей мере один слой металлооксидной кристаллической керамики по любому из пунктов 1-21.

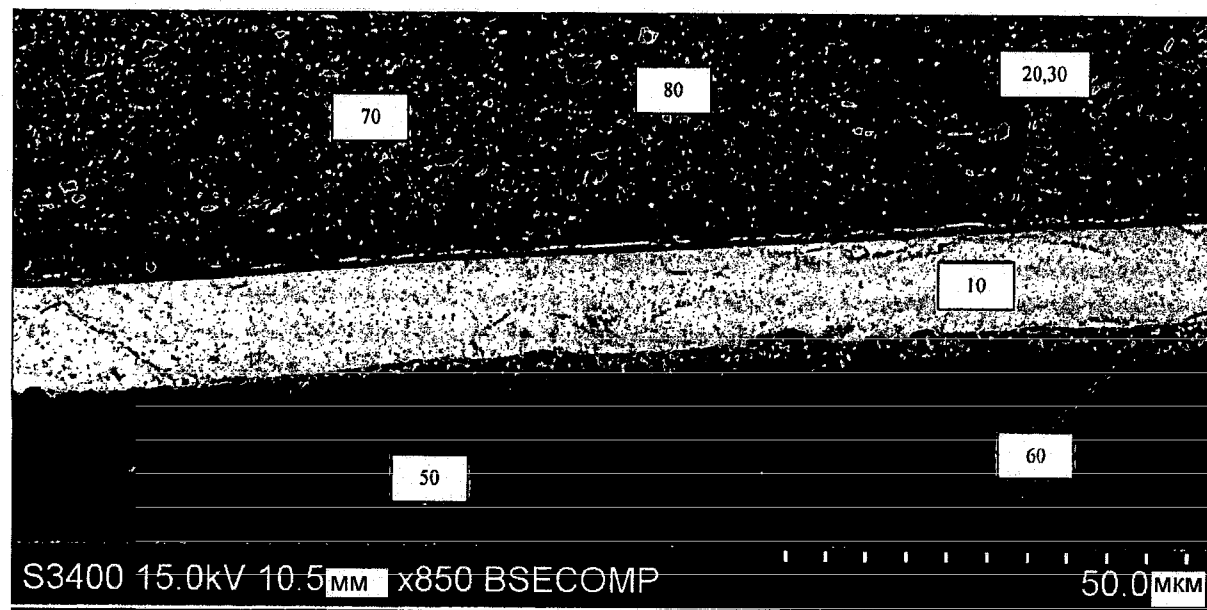
По доверенности

1/8

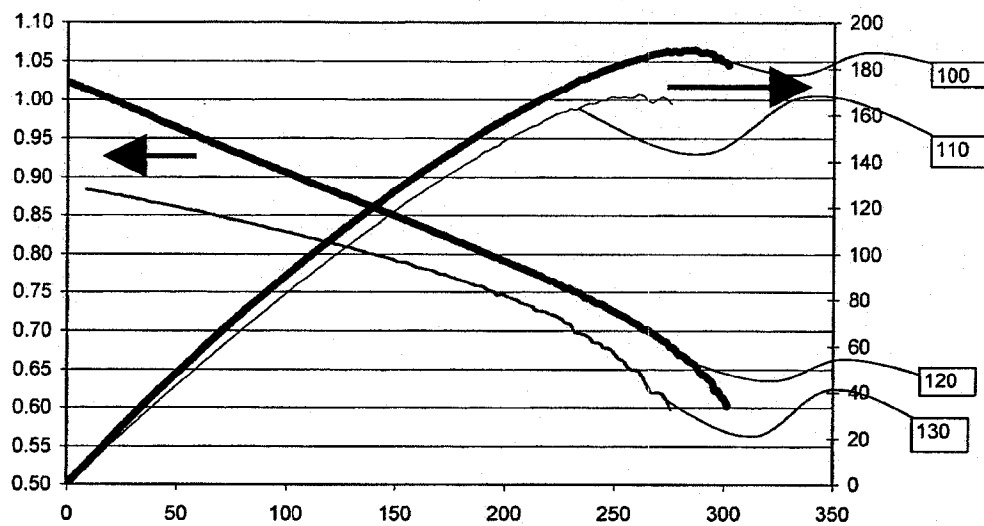
ФИГ. 1



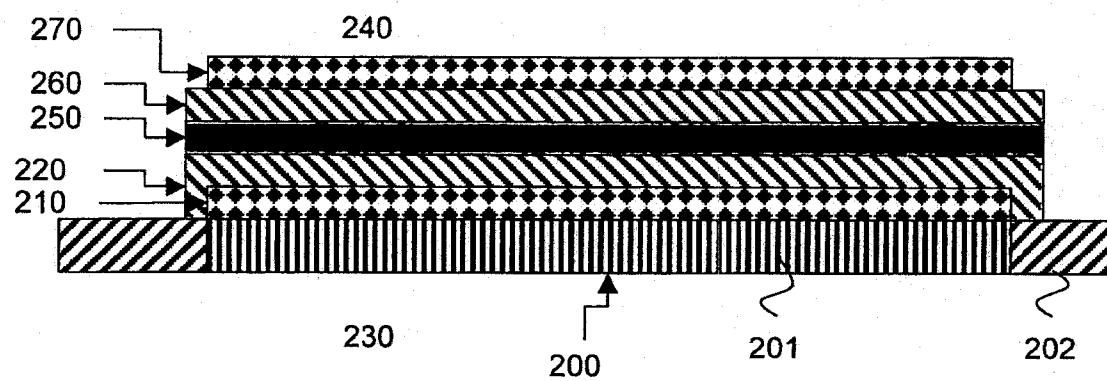
ФИГ. 2



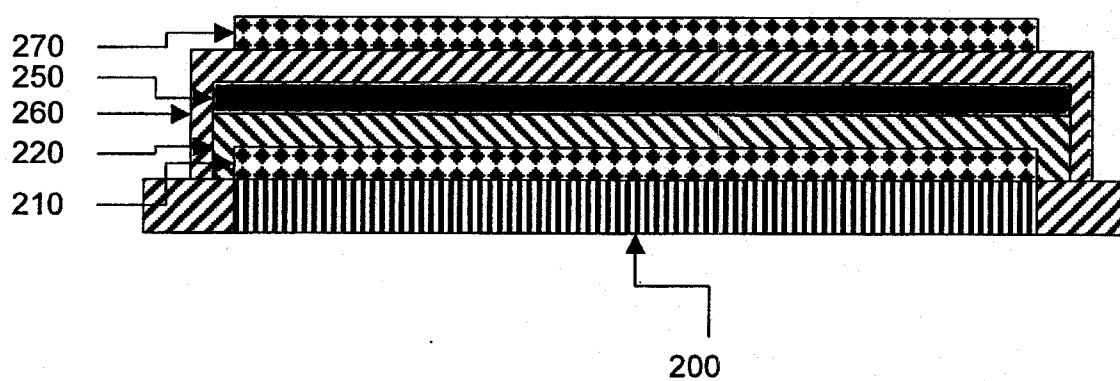
ФИГ. 3



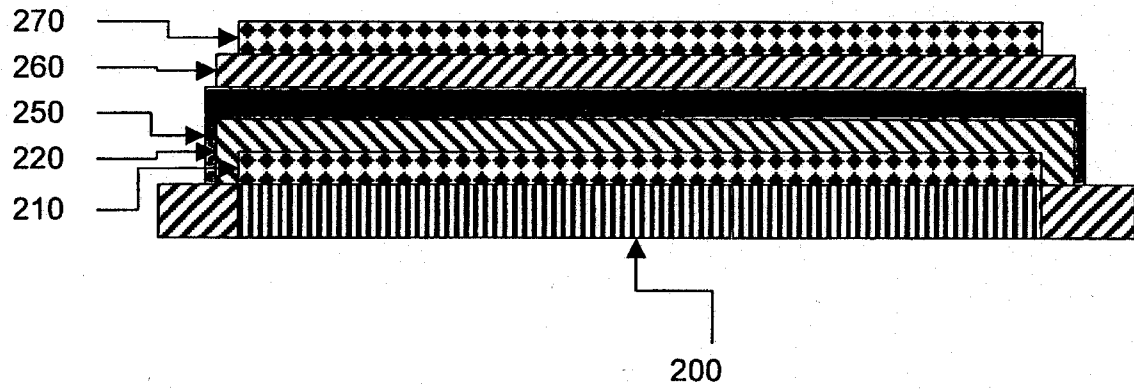
ФИГ.4



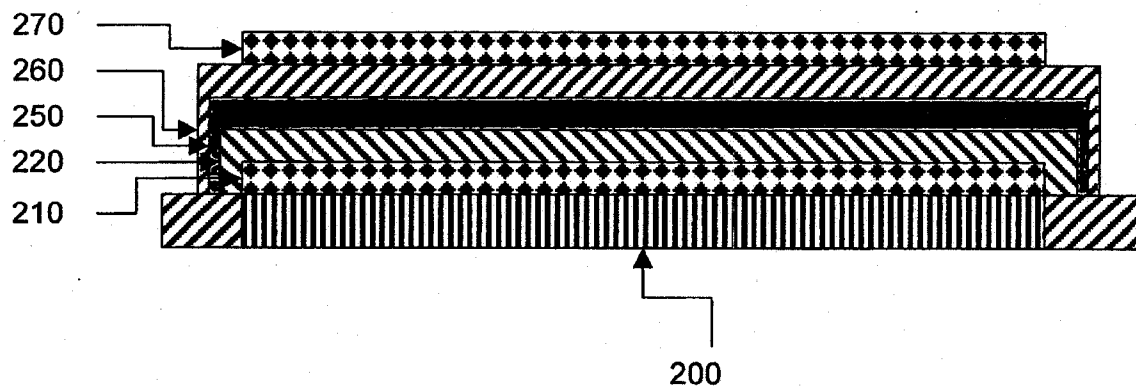
ФИГ.5



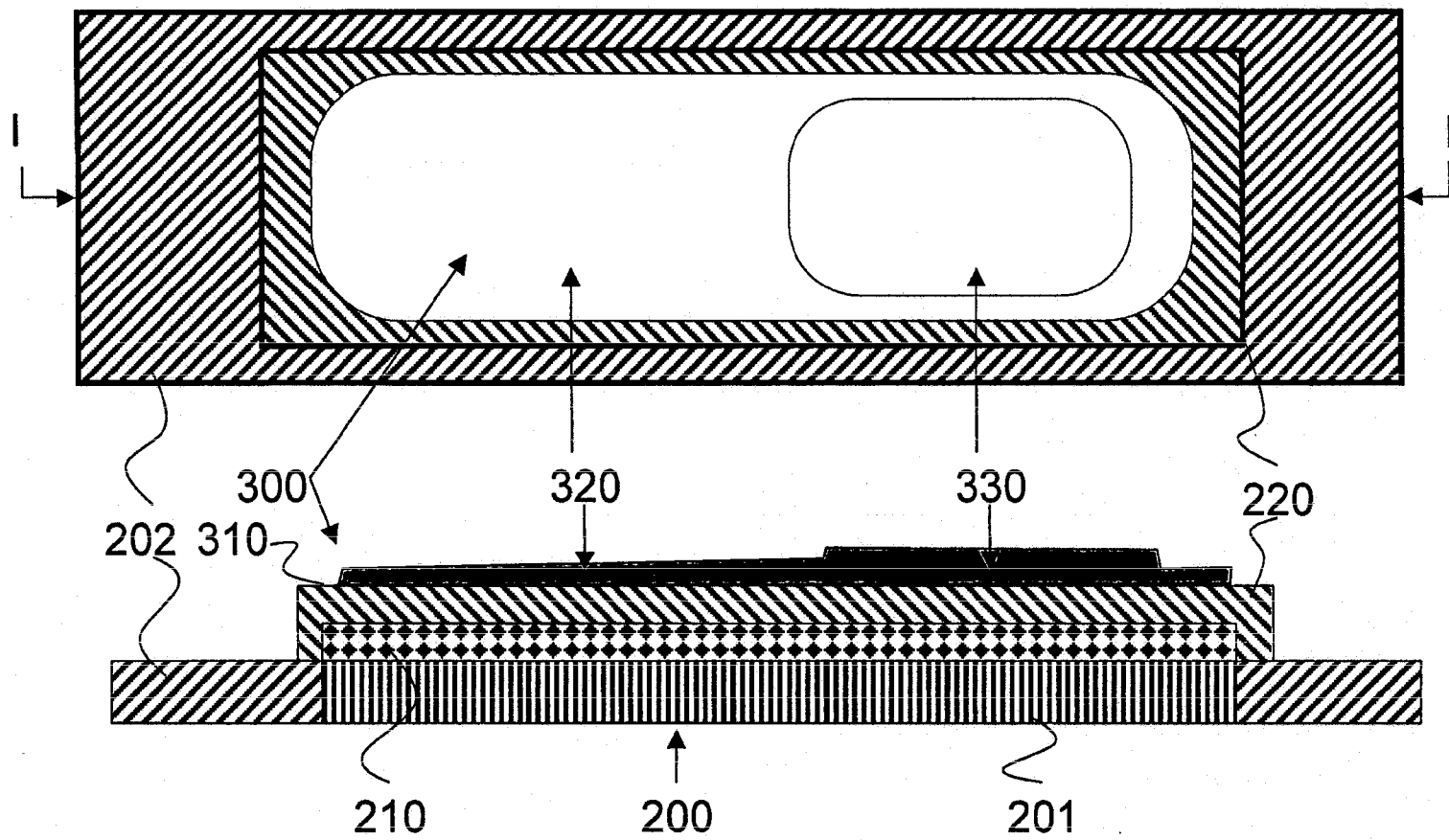
ФИГ. 6



ФИГ. 7



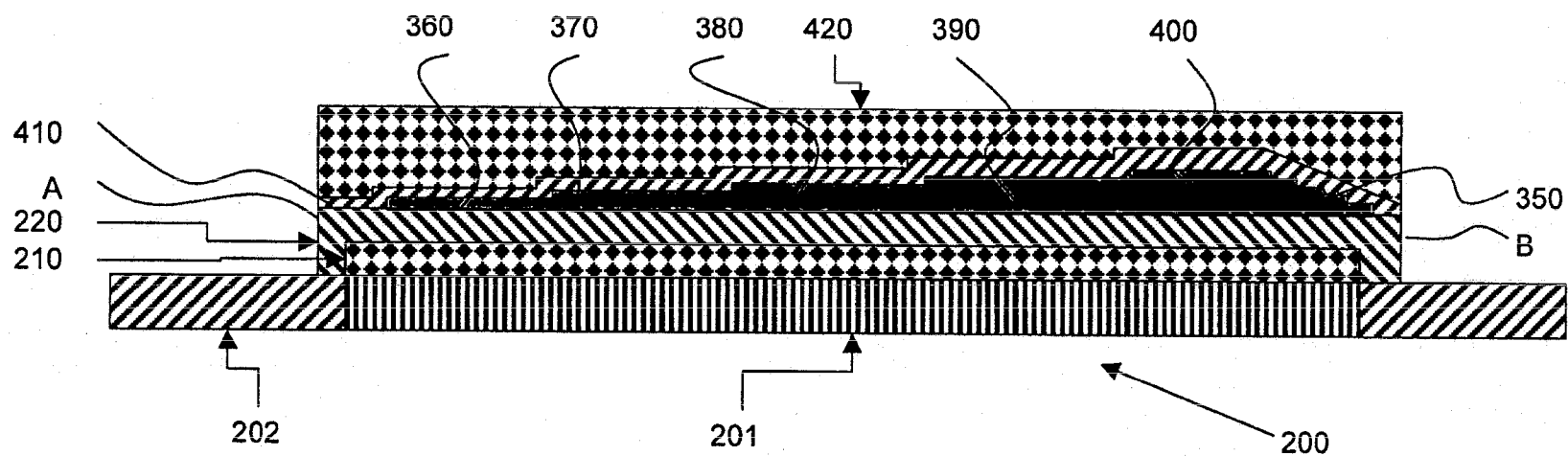
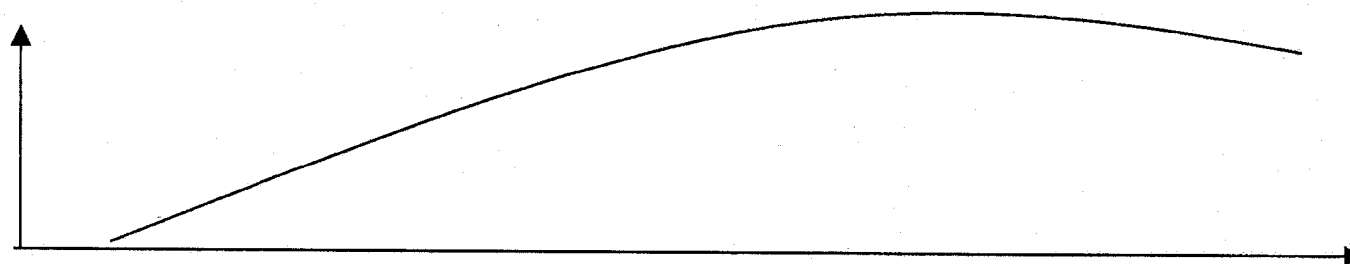
ФИГ. 8



8/9

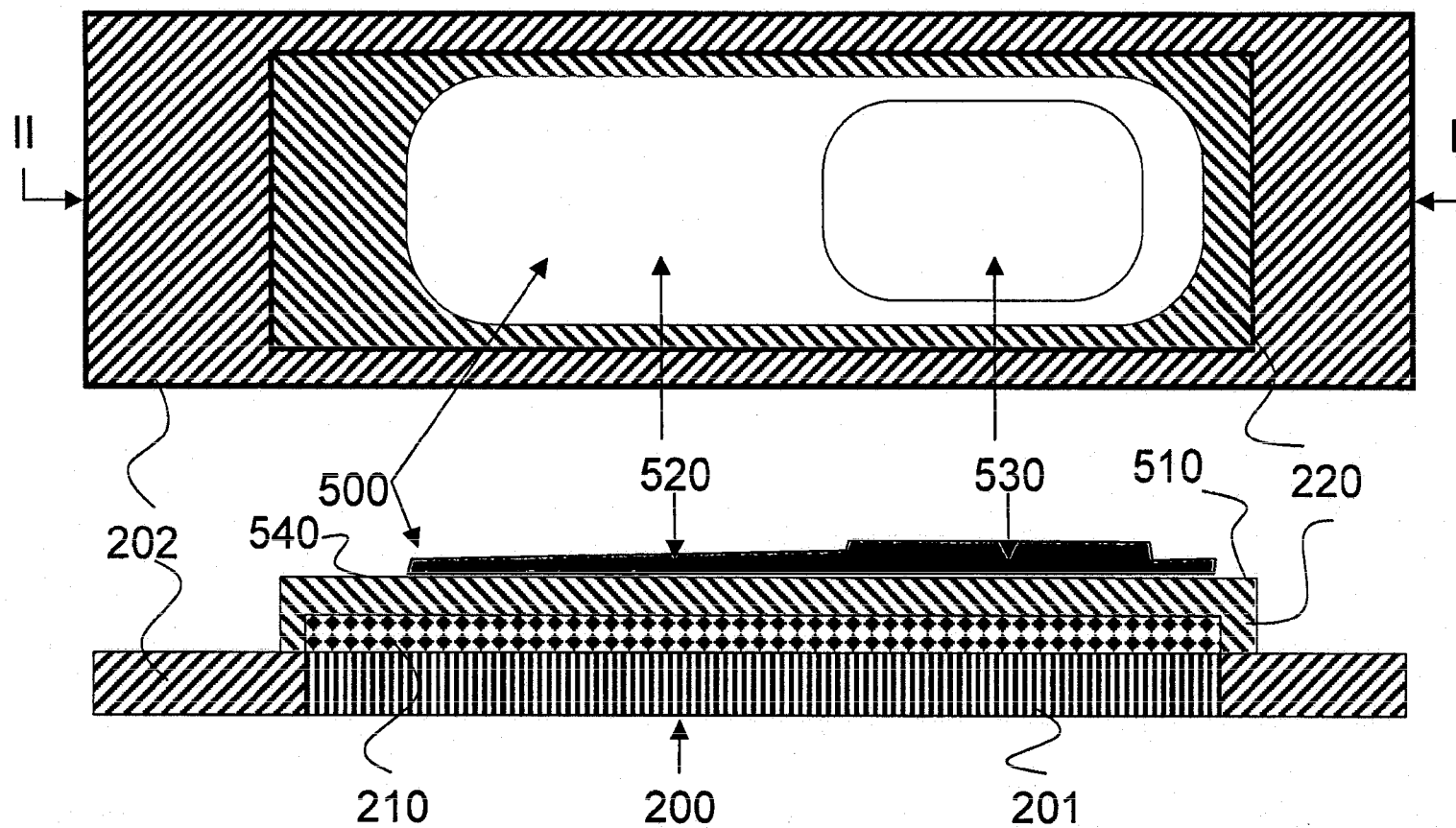
ФИГ. 9

ФИГ. 11



ФИГ. 10

ФИГ. 12



8/8

ФИГ. 13